

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 436**

51 Int. Cl.:

C08F 210/14 (2006.01)

C10M 145/08 (2006.01)

C08F 20/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/US2014/023044**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14159326**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14724814 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2023 EP 2970533**

54 Título: **Composiciones lubricantes que incluyen copolímeros de alfa-olefina**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201361783083 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.02.2024

73 Titular/es:

**WILMAR TRADING PTE LTD (100.0%)
28 Biopolis Road
Singapore 138568, SG**

72 Inventor/es:

**TINDALL, DEBRA;
HATEGAN, GEORGETA y
RIZVI, SYED, Q.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 959 436 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones lubricantes que incluyen copolímeros de alfa-olefina

Antecedentes

5 Los lubricantes son composiciones que reducen la fricción entre superficies. Además de permitir libertad de movimiento entre dos superficies y reducir el desgaste mecánico de las superficies, un lubricante también puede inhibir la corrosión de las superficies y/o puede inhibir el daño a las superficies debido al calor o la oxidación. Los ejemplos de composiciones lubricantes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, aceites de motor, fluidos de transmisión, aceites para engranajes, aceites lubricantes industriales y aceites para trabajado de metales.

10 Una composición lubricante típica incluye un aceite base y opcionalmente uno o más aditivos. Los aceites base convencionales son hidrocarburos, tales como aceites minerales. Se puede combinar una amplia variedad de aditivos con el aceite base, según el uso previsto del lubricante. Los ejemplos de aditivos lubricantes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, inhibidores de oxidación, inhibidores de corrosión, agentes dispersantes, aditivos de alta presión, agentes antiespumantes y desactivadores de metales.

15 Las propiedades físicas y químicas de un lubricante se ven afectadas por las estructuras químicas de los diversos componentes del lubricante, las cantidades relativas de los componentes en el lubricante y las técnicas de procesamiento utilizadas para formar el lubricante. Por ejemplo, la estructura química del aceite base puede determinar intervalos generales de propiedades físicas y químicas del lubricante, estando afectadas las propiedades específicas por los otros componentes de la composición lubricante y/o la manera en que se prepara la composición lubricante. La alteración de la estructura química del aceite base puede permitir la modificación del intervalo general de propiedades de un lubricante que contiene el aceite base.

20 Un enfoque potencial para alterar la estructura química de un componente lubricante, incluida la estructura química de un aceite base, es formar el componente a partir de una materia prima renovable. Las materias primas renovables, tales como ácidos grasos o ésteres grasos derivados de aceites naturales, han abierto nuevas posibilidades para el desarrollo de una variedad de sustancias industrialmente útiles, incluidos los lubricantes. Por ejemplo, se pueden utilizar materias primas renovables para preparar lubricantes que tengan combinaciones de propiedades que no estaban disponibles con las materias primas de petróleo convencionales. En otro ejemplo, se pueden usar materias primas renovables para preparar lubricantes de manera más eficiente, sin requerir reactivos o disolventes indeseables y/o con menores cantidades de residuos o productos secundarios.

25 Sería deseable proporcionar composiciones lubricantes que incluyan componentes que tengan nuevas estructuras químicas. Preferiblemente, dichas composiciones pueden proporcionar un rendimiento lubricante aceptable, al tiempo que tienen una mayor concentración de componentes formados a partir de materias primas renovables. Preferiblemente, dichas composiciones pueden proporcionar combinaciones útiles de propiedades lubricantes que son difíciles de obtener utilizando únicamente materias primas de petróleo convencionales.

Compendio

35 El alcance de la presente invención está definido únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Se proporciona una composición lubricante que incluye un copolímero que incluye unidades constituyentes formadas a partir de monómeros que incluyen una alfa-olefina y una molécula de α -ester- α - ω -eno. La composición tiene una viscosidad cinemática a 100°C de como máximo 20 centistokes (miliPascal-segundo).

Breve descripción de los dibujos

40 La invención se puede entender mejor con referencia a los siguientes dibujos y descripción. La siguiente descripción incluye ejemplos con fines de referencia que no están de acuerdo con la invención reivindicada pero que sirven con fines de comparación.

La Figura 1 representa un método para preparar una composición lubricante.

La Figura 2 representa un esquema de reacción representativo para un método de formación de un copolímero.

45 La Figura 3 representa gráficos de pesos moleculares de copolímeros y de índices de polidispersidad (PDI) en función de la carga de iniciador de peróxido de di-*t*-amilo.

La Figura 4 representa gráficos de rendimiento de copolímero y de viscosidad cinemática (KV) a 100°C en función de la carga de iniciador de peróxido de di-*t*-amilo.

50 Figura 5 representa gráficos de rendimiento de copolímero y de viscosidad cinemática (KV) a 100°C en función de la carga de iniciador de peróxido de di-*t*-butilo.

La Figura 6 representa gráficos de rendimiento de copolímero y de viscosidad cinemática (KV) a 100°C en función

de la carga de 9-DAME.

La Figura 7 representa un gráfico de la viscosidad del copolímero en función del rendimiento de la reacción para copolimerizaciones realizadas con y sin un agente de transferencia de cadena.

5 La Figura 8 representa un gráfico de la viscosidad del copolímero en función de la carga del iniciador de peróxido de di-*t*-butilo a temperaturas de reacción de 155°C y 165°C.

Descripción detallada

El término "catalizador de metátesis" se refiere a cualquier catalizador o sistema catalizador configurado para catalizar una reacción de metátesis.

10 Los términos "metatetizar" y "metatetizado" se refieren a una reacción química que implica un único tipo de olefina o una pluralidad de diferentes tipos de olefina, que se lleva a cabo en presencia de un catalizador de metátesis, y que da como resultado la formación de al menos un nuevo producto de olefina. La frase "reacción de metátesis" abarca metátesis cruzada (también conocida como cometátesis), autometátesis, metátesis de apertura de anillo (ROM), polimerizaciones de metátesis de apertura de anillo (ROMP), metátesis de cierre de anillo (RCM) y metátesis de dieno acíclico (ADMET), y combinaciones de las mismas.

15 Las expresiones "aceites naturales", "materias primas naturales" o "materias primas de aceites naturales" significan aceites derivados de fuentes vegetales o animales. El término "aceite natural" incluye derivados del petróleo natural, a menos que se indique lo contrario. Los términos también incluyen fuentes vegetales o animales modificadas (por ejemplo, fuentes vegetales o animales modificadas genéticamente), a menos que se indique lo contrario. Los ejemplos de aceites naturales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, *talloils*, derivados de estos aceites, combinaciones de cualquiera de estos aceites y similares. Los ejemplos de aceites vegetales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, aceite de canola, aceite de colza, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de nuez de palma, aceite de tung, aceite de jatropa, aceite de mostaza, aceite de camelina, aceite de berro, aceite de ricino y similares, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de grasas animales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, manteca de cerdo, sebo, grasa de ave, grasa amarilla, aceite de pescado y similares, y combinaciones de los mismos. Los *talloils* son subproductos de la fabricación de pasta de madera. Un aceite natural puede refinarse, blanquearse y/o desodorizarse.

20 La expresión "derivados de aceites naturales" se refiere a compuestos o mezclas de compuestos derivados de uno o más aceites naturales usando uno cualquiera o una combinación de métodos conocidos en la técnica. Tales métodos incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, saponificación, transesterificación, esterificación, hidrogenación (parcial o total), isomerización, oxidación, reducción y similares, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de derivados de aceites naturales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, gomas, fosfolípidos, jabones, jabones acidulados, destilados o lodos de destilados, ácidos grasos tales como ácido oleico, ésteres alquílicos de ácidos grasos tales como oleato de metilo y éster de 2-etilhexilo, variaciones sustituidas con hidroxilo del aceite natural, y similares, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el derivado del aceite natural puede ser un éster metílico de ácido graso (FAME) derivado del glicérido del aceite natural.

30 La expresión "aceite natural metatizado" se refiere al producto de la reacción de metátesis de un aceite natural en presencia de un catalizador de metátesis, donde el producto de metátesis incluye un nuevo compuesto olefínico. Un aceite natural metatizado puede incluir un producto de reacción de dos triglicéridos en una materia prima natural (autometátesis) en presencia de un catalizador de metátesis, donde cada triglicérido tiene un doble enlace carbono-carbono insaturado, y donde el producto de reacción incluye un "oligómero de aceite natural" que tiene una nueva mezcla de olefinas y ésteres que puede incluir uno o más de monómeros de metátesis, dímeros de metátesis, trímeros de metátesis, tetrámeros de metátesis, pentámeros de metátesis y oligómeros de metátesis de orden superior (por ejemplo, hexámeros de metátesis). Un aceite natural metatizado puede incluir un producto de reacción de metátesis de un aceite natural que incluye más de una fuente de aceite natural (por ejemplo, una mezcla de aceite de soja y aceite de palma). Un aceite natural metatizado puede incluir un producto de reacción de metátesis de un aceite natural que incluye una mezcla de aceites naturales y derivados de aceites naturales. Un aceite natural metatizado puede incluir un producto de reacción de metátesis cruzada de un aceite natural con otra sustancia que tenga un doble enlace carbono-carbono, tal como una olefina o etileno.

40 Se puede formar una composición lubricante a partir de una materia prima renovable, tal como una materia prima renovable formada a través de reacciones de metátesis de aceites naturales y/o sus derivados de ácidos grasos o ésteres grasos. Cuando los compuestos que contienen un doble enlace carbono-carbono experimentan reacciones de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis, algunos o todos los dobles enlaces carbono-carbono originales se rompen y se forman nuevos dobles enlaces carbono-carbono. Los productos de tales reacciones de metátesis incluyen dobles enlaces carbono-carbono en diferentes ubicaciones, que pueden proporcionar compuestos orgánicos insaturados que tienen estructuras químicas útiles.

55 Las materias primas renovables para lubricantes pueden incluir compuestos insaturados que tienen un doble enlace carbono-carbono polimerizable. Estos compuestos insaturados se pueden usar como monómeros o comonómeros en

reacciones de polimerización, para proporcionar sustancias de mayor peso molecular que se pueden usar como aceite base lubricante o aditivo. Los compuestos insaturados pueden polimerizarse solos para formar homopolímeros o pueden polimerizarse con otros comonómeros para formar copolímeros. Otros comonómeros pueden incluir sustancias formadas a partir de materias primas petroquímicas convencionales.

5 Una composición lubricante puede incluir un copolímero que incluye unidades constituyentes formadas a partir de un monómero de alfa-olefina y un monómero de α -ester- α -q- ω -eno, donde el monómero de α -ester- α -q- ω -eno se deriva de un aceite natural metatizado. El uso de un monómero que contiene un derivado de aceite natural metatizado puede proporcionar opciones adicionales para preparar composiciones lubricantes que tengan combinaciones útiles de propiedades, que incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, baja viscosidad, alta viscosidad, viscosidad que
10 puede variar de baja a alta, estabilidad oxidativa, estabilidad térmica y estabilidad hidrolítica. El uso de un monómero que contiene un derivado de aceite natural metatizado también puede proporcionar ciertas ventajas sobre los lubricantes comerciales, que incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, una producción más sencilla y/o más rentable, variabilidad reducida, abastecimiento mejorado y mayor biorrenovabilidad.

15 Una composición lubricante incluye un copolímero que incluye unidades constituyentes formadas a partir de monómeros, incluido un primer monómero que es una alfa-olefina y un segundo monómero que es una molécula de α -ester- α -q- ω -eno. Preferiblemente, la composición lubricante tiene una viscosidad cinemática a 100°C de como máximo 20 centistokes (cSt). La composición lubricante puede ser una composición de baja viscosidad que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de como máximo 20 cSt, incluyendo de 5 a 20 cSt. y de 10 a 15 cSt.

20 La Figura 1 representa un método **100** de elaborar una composición lubricante. El método **100** incluye formar **101** una mezcla de reacción **110** que contiene un primer monómero **112** que es una alfa-olefina, un segundo monómero **114** que es una molécula de α -ester- α -q- ω -eno y, opcionalmente, al menos otro monómero **116**; formar **102** una mezcla de productos **120** que contiene un copolímero **122** que tiene unidades constituyentes formadas a partir de los monómeros **112**, **114** y, opcionalmente, **116**; y opcionalmente combinar **103** el copolímero **122** con al menos otro material **130**.

25 El monómero de alfa-olefina **112** puede incluir cualquier hidrocarburo que tenga una cadena de al menos 3 átomos de carbono y un grupo alqueno situado al final de la cadena. El monómero de alfa-olefina puede estar representado por la estructura $H_2C=C(R^1)(R^2)$, donde R^1 es un primer grupo hidrocarburo, y R^2 es hidrógeno o un segundo grupo hidrocarburo. Cuando R^1 y R^2 son cada uno un grupo hidrocarburo, R^1 y R^2 pueden ser iguales o pueden ser diferentes. Si R^1 y/o R^2 incluyen 3 o más átomos de carbono, R^1 y R^2 pueden incluir independientemente una cadena
30 lineal de átomos de carbono o pueden incluir una cadena ramificada.

Ejemplos de monómeros de alfa-olefina monosustituídos, en los que R^2 es hidrógeno, incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, alfa-olefinas lineales tales como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno y 1-eicoseno. Los ejemplos de monómeros de alfa-olefina
35 monosustituídos incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, alfa-olefinas ramificadas tales como derivados sustituidos de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno o 1-eicoseno, donde el derivado sustituido está sustituido en un carbono saturado con uno o más grupos hidrocarburos que tienen de uno a 10 átomos de carbono.

40 Ejemplos de monómeros de alfa-olefina disustituídos, en los que R^2 es un grupo hidrocarburo, que incluye, pero sin que ello pretenda ser limitante, isobutileno, 2-metilbut-1-eno, 2-metilpent-1-eno, 2-metilhex-1-eno, 2-metilhept-1-eno, 2-metiloct-1-eno y similares; 2-etilbut-1-eno, 2-etilpent-1-eno, 2-etilhex-1-eno, 2-etilhept-1-eno, 2-etiloct-1-eno y similares; 2-propilpent-1-eno, 2-propilhex-1-eno, 2-propilhept-1-eno, 2-propiloct-1-eno y similares; y 2-butilhex-1-eno, 2-butilhept-1-eno, 2-butiloct-1-eno y similares.

45 El monómero α -ester- α -q- ω -eno **114** tiene la fórmula química $R^3-OC(=O)-(R^4)-CH=CH_2$, donde R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y R^4 es un grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de moléculas de α -ester- α -q- ω -eno incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, éster metílico del ácido 9-decenoico, éster etílico del ácido 9-decenoico, éster propílico del ácido 9-decenoico, éster butílico del ácido 9-decenoico y éster pentílico del ácido 9-decenoico, éster metílico del ácido 10-undecenoico, éster etílico del ácido 10-undecenoico, éster propílico del ácido 10-undecenoico, éster metílico del ácido 11-dodecenoico, éster etílico del ácido
50 11-dodecenoico y éster propílico del ácido 11-dodecenoico.

El monómero α -ester- α -q- ω -eno **114** puede ser el producto de una reacción de metátesis de un aceite natural, un derivado de aceite natural o un aceite natural metatizado en presencia de un catalizador de metátesis. El catalizador de metátesis en esta reacción puede incluir cualquier catalizador o sistema catalítico que catalice una reacción de metátesis. Puede usarse cualquier catalizador de metátesis conocido, solo o en combinación con uno o más catalizadores adicionales. Ejemplos de catalizadores de metátesis y condiciones de proceso se describen en los párrafos [0069]-[0155] del documento de patente US 2011/0160472. Varios de los catalizadores de metátesis descritos en el documento de patente US 2011/0160472 están actualmente disponibles en Materia, Inc. (Pasadena, California).

El catalizador de metátesis puede incluir un metal de transición tal como rutenio, renio, tantalio, níquel, tungsteno y molibdeno.

El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de rutenio y carbeno y/o una entidad derivada de dicho complejo. El catalizador de metátesis puede incluir un material seleccionado del grupo que consiste en un complejo de rutenio y vinilideno, un complejo de rutenio y alquilideno, un complejo de rutenio y metilideno, un complejo de rutenio y bencilideno y combinaciones de los mismos, y/o una entidad derivada de cualquiera de tales complejos o una combinación de tales complejos. El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de rutenio y carbeno que comprende al menos un ligando de fosfina y/o una entidad derivada de dicho complejo. El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de rutenio y carbeno que comprende al menos un ligando de triciclohexilfosfina y/o una entidad derivada de dicho complejo. El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de rutenio y carbeno que comprende al menos dos ligandos de triciclohexilfosfina [por ejemplo, $(PCy_3)_2CL_2Ru=CH-CH=C(CH_3)_2$, etc.] y/o una entidad derivada de dicho complejo. El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de rutenio y carbeno que comprende al menos un ligando de imidazolidina y/o una entidad derivada de dicho complejo. El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de rutenio y carbeno que comprende un grupo isopropiloxi unido a un anillo de benceno y/o una entidad derivada de dicho complejo.

El catalizador de metátesis puede incluir un catalizador de metátesis de olefinas de tipo Grubbs y/o una entidad derivada del mismo. El catalizador de metátesis puede incluir un catalizador de metátesis de olefinas de tipo Grubbs de primera generación y/o una entidad derivada del mismo. El catalizador de metátesis puede incluir un catalizador de metátesis de olefinas de tipo Grubbs de segunda generación y/o una entidad derivada del mismo. El catalizador de metátesis puede incluir un catalizador de metátesis de olefinas de tipo Hoveda-Grubbs de primera generación y/o una entidad derivada del mismo. El catalizador de metátesis puede incluir un catalizador de metátesis de olefinas de tipo Hoveda-Grubbs de segunda generación y/o una entidad derivada del mismo. El catalizador de metátesis puede incluir uno o una pluralidad de catalizadores de metátesis de rutenio carbeno vendidos por Materia, Inc. de Pasadena, California y/o una o más entidades derivadas de dichos catalizadores. Los catalizadores de metátesis representativos de Materia, Inc. para su uso de acuerdo con las presentes enseñanzas incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, los vendidos con los siguientes números de producto, así como combinaciones de los mismos: producto n.º C823 (n.º CAS 172222-30-9), producto n.º C848 (n.º CAS 246047-72-3), producto n.º C601 (n.º CAS 203714-71-0), producto n.º C627 (n.º CAS 301224-40-8), producto n.º C571 (n.º CAS 927429-61-6), producto n.º C598 (n.º CAS 802912-44-3), producto n.º C793 (n.º CAS 927429-60-5), producto n.º C801 (n.º CAS 194659-03-9), producto n.º C827 (n.º CAS 253688-91-4), producto n.º C884 (n.º CAS 900169-53-1), producto n.º C833 (n.º CAS 1020085-61-3), producto n.º C859 (n.º CAS 832146-68-6), producto n.º C711 (n.º CAS 635679-24-2), producto n.º C933 (n.º CAS 373640-75-6).

El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de molibdeno y/o tungsteno-carbeno y/o una entidad derivada de dicho complejo. El catalizador de metátesis puede incluir un catalizador de metátesis de olefinas de tipo Schrock y/o una entidad derivada del mismo. El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de alquilideno de molibdeno de alto estado de oxidación y/o una entidad derivada del mismo. El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de alquilideno de tungsteno de alto estado de oxidación y/o una entidad derivada del mismo. El catalizador de metátesis puede incluir molibdeno (VI). El catalizador de metátesis puede incluir tungsteno (VI). El catalizador de metátesis puede incluir un complejo de alquilideno que contiene molibdeno y/o tungsteno de un tipo descrito en uno o más de (a) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, 42, 4592-4633; (b) *Chem. Rev.*, 2002, 102, 145-179; y/o (c) *Chem. Rev.*, 2009, 109, 3211-3226.

La metátesis es una reacción catalítica que implica el intercambio de unidades de alquilideno entre compuestos que contienen uno o más dobles enlaces (es decir, compuestos olefínicos) mediante la formación y escisión de los dobles enlaces carbono-carbono. La molécula de α -éster-alq- ω -eno **114** puede formarse mediante una reacción de metátesis de un aceite natural que contiene ésteres de poliol insaturados, incluida una reacción de metátesis cruzada de un aceite natural o un derivado de aceite natural con una alfa-olefina o con etileno. La molécula de α -éster-alq- ω -eno **114** puede formarse mediante una reacción de metátesis de un aceite natural metatizado que contiene ésteres de poliol insaturados, incluida una reacción de metátesis cruzada de un aceite natural metatizado con una alfa-olefina o con etileno. Ejemplos de reacciones de metátesis cruzadas de aceites naturales, derivados de aceites naturales y/o de aceites naturales metatizados que pueden producir sustancias que incluyen grupos alqueno terminales se describen en el documento US 2010/0145086 y en el documento US 2012/0071676.

Los ejemplos de aceites naturales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, aceite vegetal, aceite de algas, grasa animal, *talloil*, derivados de estos aceites o mezclas de los mismos. Los ejemplos de aceites vegetales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, aceite de canola, aceite de colza, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de nuez de palma, aceite de tung, aceite de jatrofa, aceite de mostaza, aceite de camelina, aceite de berro, aceite de ricino y similares, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de grasas animales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, manteca de cerdo, sebo, grasa de ave, grasa amarilla, aceite de pescado y similares, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de derivados de aceites naturales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, oligómeros de metátesis, gomas, fosfolípidos, jabones, jabones acidulados, destilados o lodos de destilados, ácidos grasos y ésteres alquílicos de ácidos grasos tales como éster de 2-etilhexilo, variaciones sustituidas con hidroxilo del aceite natural, y similares, y combinaciones de los

mismos. Por ejemplo, el derivado del aceite natural puede ser un éster metílico de ácido graso (FAME) derivado del glicérido del aceite natural.

El aceite natural puede incluir aceite de canola o de soja, tal como aceite de soja refinado, blanqueado y desodorizado (es decir, aceite de soja RBD). El aceite de soja normalmente incluye aproximadamente 95 por ciento en peso (% en peso) o más (por ejemplo, 99% en peso o más) de triglicéridos de ácidos grasos. Los principales ácidos grasos de los ésteres de poliol del aceite de soja incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, ácidos grasos saturados tales como ácido palmítico (ácido hexadecanoico) y ácido esteárico (ácido octadecanoico), y ácidos grasos insaturados tales como ácido oleico (ácido 9-octadecenoico), ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico) y ácido linolénico (ácido 9,12,15-octadecatrienoico).

Los ejemplos de aceites naturales metatizados incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, un aceite vegetal metatizado, un aceite de algas metatizado, una grasa animal metatizada, un aceite de resina metatizado, un derivado metatizado de estos aceites o mezclas de los mismos. Por ejemplo, un aceite vegetal metatizado puede incluir aceite de canola metatizado, aceite de colza metatizado, aceite de coco metatizado, aceite de maíz metatizado, aceite de semilla de algodón metatizado, aceite de oliva metatizado, aceite de palma metatizado, aceite de cacahuete metatizado, aceite de cártamo metatizado, aceite de sésamo metatizado, aceite de soja, aceite de girasol metatizado, aceite de linaza metatizado, aceite de palmiste metatizado, aceite de tung metatizado, aceite de jatropa metatizado, aceite de mostaza metatizado, aceite de camelina metatizado, aceite de berro metatizado, aceite de ricino metatizado, derivados metatizados de estos aceites, o mezclas de los mismos. En otro ejemplo, el aceite natural metatizado puede incluir una grasa animal metatizada, tal como manteca de cerdo metatizada, sebo metatizado, grasa de ave metatizada, aceite de pescado metatizado, derivados metatizados de estos aceites o mezclas de los mismos.

La molécula de α -éster- α - ω -eno **114** puede formarse mediante una reacción de metátesis cruzada de un aceite natural, un derivado de aceite natural y/o un aceite natural metatizado que contiene ésteres de poliol insaturados con un compuesto orgánico que contiene un grupo alqueno terminal, o con etileno. Un compuesto orgánico que contiene un grupo alqueno terminal es un compuesto que tiene un grupo alqueno, donde un primer carbono del grupo alqueno no está sustituido y un segundo carbono del grupo alqueno está sustituido con uno o dos sustituyentes distintos de hidrógeno. El compuesto puede incluir de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, aproximadamente 10 átomos de carbono, aproximadamente 6 átomos de carbono o aproximadamente 3 átomos de carbono. Una reacción de metátesis cruzada puede implicar una única especie del compuesto que contiene un grupo alqueno terminal, o puede implicar una mezcla de dichas especies del compuesto.

Como ejemplo, un compuesto que contiene un grupo alqueno terminal para uso en metátesis cruzada puede tener la estructura $H_2C=C(R^5)(R^6)$, donde R^5 y R^6 son independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarburo o un grupo heteroalquilo, siempre que al menos uno de R^5 y R^6 no sea hidrógeno. Los heteroátomos de un grupo heteroalquilo pueden estar presentes como parte de un sustituyente de grupo funcional. R^5 y R^6 pueden unirse para formar una estructura cíclica. En una realización preferida, R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de alquilo C_1 - C_{20} , alqueno C_2 - C_{20} , alquino C_2 - C_{20} , heteroalquilo C_1 - C_{20} , heteroalqueno C_2 - C_{20} , heteroalquino C_2 - C_{20} , arilo C_5 - C_{24} , alquilarilo C_6 - C_{24} , arilalquilo C_6 - C_{24} , heteroarilo C_5 - C_{24} y heteroalquilarilo C_6 - C_{24} , heteroarilalquilo C_6 - C_{24} .

Ejemplos de compuestos monosustituídos que contienen un grupo alqueno terminal que pueden usarse en metátesis cruzadas incluyen 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno y alfa-olefinas más grandes; 2-propenol, 3-butenol, 4-pentenol, 5-hexenol, 6-heptenol, 7-octenol, 8-nonenol, 9-decenol, 10-undecenol, 11-dodecenol, 12-tridecenol, 13-tetradecenol, 14-pentadecenol, 15-hexadecenol, 16-heptadecenol, 17-octadecenol, 18-nonadecenol, 19-eicosenol y alfa-alquenos más grandes; acetato de 2-propenilo, acetato de 3-butenilo, acetato de 4-pentenilo, acetato de 5-hexenilo, acetato de 6-heptenilo, acetato de 7-octenilo, acetato de 8-nonenilo, acetato de 9-decenilo, acetato de 10-undecenilo, acetato de 11-dodecenilo, acetato de 12-tridecenilo, acetato de 13-tetradecenilo, acetato de 14-pentadecenilo, acetato de 15-hexadecenilo, acetato de 16-heptadecenilo, acetato de 17-octadecenilo, acetato de 18-nonadecenilo, acetato de 19-eicosenilo y acetatos de alfa-alqueno más grandes; cloruro de 2-propenilo, cloruro de 3-butenilo, cloruro de 4-pentenilo, cloruro de 5-hexenilo, cloruro de 6-heptenilo, cloruro de 7-octenilo, cloruro de 8-nonenilo, cloruro de 9-decenilo, cloruro de 10-undecenilo, cloruro de 11-dodecenilo, cloruro de 12-tridecenilo, cloruro de 13-tetradecenilo, cloruro de 14-pentadecenilo, cloruro de 15-hexadecenilo, cloruro de 16-heptadecenilo, cloruro de 17-octadecenilo, cloruro de 18-nonadecenilo, cloruro de 19-eicosenilo y cloruros, bromuros y yoduros de alfa-alqueno más grandes; alil ciclohexano, alil ciclopentano; y similares. Ejemplos de compuestos disustituídos que contienen un grupo alqueno terminal que pueden usarse en metátesis cruzadas incluyen isobutileno, 2-metilbut-1-eno, 2-metilpent-1-eno, 2-metilhex-1-eno, 2-metilhept-1-eno, 2-metiloct-1-eno y similares.

Cualquier combinación de cualquiera de estos compuestos que contiene un grupo alqueno terminal se puede usar en una reacción de metátesis cruzada con un aceite natural, un derivado de aceite natural y/o un aceite natural metatizado que contiene ésteres de poliol insaturados, para proporcionar la molécula de α -éster- α - ω -eno **114**. En una realización a modo de ejemplo, se puede preparar una composición que incluye 9-DAME, que es una molécula de α -éster- α - ω -eno, mediante la metátesis cruzada de 1-propeno con un aceite natural, un derivado de aceite natural y/o un aceite natural metatizado que contiene ésteres de poliol insaturados. Por ejemplo, el ácido oleico y/o el oleato de metilo pueden sufrir metátesis cruzada con 1-propeno para proporcionar una composición que incluya 9-DAME.

Debido a la estequiometría de la reacción de metátesis cruzada, la composición del producto normalmente incluye aproximadamente un 50 por ciento en moles (%) de 9-DAME y aproximadamente un 50% en moles de éster metílico del ácido 9-undecenoico.

5 También se puede usar etileno en una reacción de metátesis cruzada con un aceite natural, un derivado de aceite natural y/o un aceite natural metatizado que contiene ésteres de poliol insaturados, para proporcionar la molécula de α -éster- ω -eno **114**. En una realización a modo de ejemplo, se puede preparar una composición que incluye 9-DAME, que es una molécula de α -éster- ω -eno, mediante la metátesis cruzada de etileno con un aceite natural y/o un aceite natural metatizado que contiene ésteres de poliol insaturado. Por ejemplo, el oleato de metilo puede sufrir metátesis cruzada con etileno para proporcionar una composición que incluya 9-DAME. Debido a la estequiometría de la reacción de metátesis cruzada, la composición del producto normalmente incluye aproximadamente un 50% en moles de 9-DAME y aproximadamente un 50% en moles de 1-deceno.

10 El al menos otro monómero opcional **116** puede incluir cualquier sustancia polimerizable que contenga un grupo alqueno. Ejemplos de tales sustancias polimerizables insaturadas incluyen los alfa-alquenos, alfa-alqueno acetatos, haluros de alfa-alqueno (cloruros, bromuros o yoduros), alil ciclohexano y alil ciclopentano descritos anteriormente con respecto a los compuestos monosustituídos que contienen un grupo alqueno terminal para la metátesis cruzada. Ejemplos de tales sustancias polimerizables insaturadas incluyen etileno; estirenos tales como estireno y metilestireno; compuestos vinílicos halogenados tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y tetrafluoroetileno; acrilatos; acrilamida; acrilonitrilo; *N*-vinilpirrolidona; y derivados sustituidos de los mismos. Ejemplos de monómeros de acrilato incluyen acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo, acrilato de laurilo, acrilato de hexadecilo y derivados de metacrilato de estos monómeros. Ejemplos de monómeros de acrilamida incluyen acrilamida, *N,N*-dimetilacrilamida, *N*-etilacrilamida, *N*-isopropil acrilamida e hidroximetil acrilamida, y derivados de metacrilamida de estos monómeros.

15 En un ejemplo, el al menos otro monómero opcional **116** puede incluir una molécula de α -(ácido carboxílico)- ω -eno que tiene la fórmula química $\text{HO-C(=O)-(R}^5\text{)-CH=CH}_2$, donde R^5 es un grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de moléculas de α -(ácido carboxílico)- ω -eno incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, ácido 9-decenoico, ácido 10-undecenoico y ácido 11-dodecenoico. Se puede formar una molécula de α -(ácido carboxílico)- ω -eno hidrolizando una molécula de α -éster- ω -eno **114**.

20 La mezcla de reacción **110** incluye el primer monómero **112**, el segundo monómero **114** y, opcionalmente, al menos otro monómero **116**. La mezcla de reacción puede incluir solo estos monómeros, o puede incluir una o más sustancias diferentes, tales como un disolvente, un tampón o una sal. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, disolventes próticos tales como agua, metanol, etanol, alcohol isopropílico (IPA) y butanol; y disolventes apróticos tales como tetrahidrofurano (THF), dioxano, dimetilformamida (DMF), tolueno y xileno.

25 La formación **101** de la mezcla de reacción **110** que contiene el primer monómero **112**, el segundo monómero **114** y, opcionalmente, al menos otro monómero **116** puede incluir combinar los monómeros con un iniciador de polimerización por adición. Ejemplos de iniciadores de polimerización por adición incluyen iniciadores de polimerización por radicales libres, iniciadores de polimerización catiónicos e iniciadores de polimerización aniónica. No se requiere un iniciador de polimerización en la mezcla de reacción **110**, sin embargo, dado que la polimerización por adición puede iniciarse mediante calor o mediante radiación electromagnética tal como luz visible o ultravioleta.

30 Preferiblemente, la formación **101** de la mezcla de reacción **110** incluye combinar los monómeros con un iniciador de polimerización por adición de radicales libres. La selección de un iniciador de polimerización por radicales libres particular puede depender de una serie de factores que incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, la temperatura de polimerización, el tipo de comonómeros y si hay un disolvente presente en la mezcla de reacción. Los ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales libres incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, peróxidos tales como peróxido de hidrógeno; peróxidos de alquilo tales como peróxido de di-*t*-butilo, peróxido de di-*t*-amilo, peróxido de dilauroilo y 2,5-bis(*t*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; peróxidos de acilo; peróxidos de arilo tales como peróxido de benzoilo, peróxido de dicumilo y peroxibenzoato de *t*-butilo; e hidroperóxidos tales como hidroperóxido de *t*-butilo. Los ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales libres incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, compuestos azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidino-propano) y 2,2'-azobis(*N,N'*-dimetilenisobutilamidina). Los ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales libres incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, persulfatos tales como persulfato de potasio y persulfato de amonio. La cantidad de iniciador de polimerización puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 a 5% en moles basado en los moles totales de comonómeros presentes.

35 La formación **102** de una mezcla de productos **120** que contiene un copolímero **122** que tiene unidades constituyentes formadas a partir de los monómeros **112**, **114** y opcionalmente **116** puede incluir calentar la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se puede calentar a una temperatura de al menos aproximadamente 30°C incluyendo, pero sin que ello pretenda ser limitante, a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 250°C, de aproximadamente 40°C a aproximadamente 200°C, de aproximadamente 50°C a aproximadamente 175°C, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 160°C. La mezcla de reacción se puede calentar durante al menos aproximadamente 1 hora incluyendo, pero sin que ello pretenda ser limitante, de aproximadamente 1 hora a

aproximadamente 100 horas, de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 50 horas, de aproximadamente 10 horas a aproximadamente 30 horas, o de aproximadamente 15 horas a aproximadamente 25 horas.

5 La formación **102** de una mezcla de productos **120** que contiene un copolímero **122** que tiene unidades constituyentes formadas a partir de los monómeros **112**, **114** y opcionalmente **116** puede incluir aislar el copolímero **122**. Aislar el copolímero puede incluir eliminar material de partida volátil y/o subproductos bajo presión y/o calor reducidos. Aislar el copolímero puede incluir disolver el copolímero en un disolvente para formar una solución y precipitar el copolímero poniendo en contacto la solución con un no disolvente para el copolímero. Aislar el copolímero puede incluir disolver el copolímero en un disolvente para formar una solución y eliminar especies de bajo peso molecular de la solución mediante diálisis contra el disolvente.

10 El rendimiento del copolímero **122** puede ser al menos aproximadamente el 50%. Preferiblemente el rendimiento del copolímero **122** es al menos aproximadamente el 25%, al menos aproximadamente el 40%, al menos aproximadamente el 50%, al menos aproximadamente el 60%, al menos aproximadamente el 70%, al menos aproximadamente el 80%, al menos aproximadamente el 90% o al menos aproximadamente el 95%.

15 La Figura 2 muestra estructuras químicas y un esquema de reacción para un ejemplo de un método **200** de formar un copolímero, tal como copolímero para una composición lubricante. El método **200** incluye formar una mezcla de reacción **210** que contiene un primer monómero **212** que es una alfa-olefina, un segundo monómero **214** es decir, una molécula de α -éster- ω -eno y, opcionalmente, al menos otro monómero, tal como una molécula de α -(ácido carboxílico)- ω -eno **216**. El método **200** incluye además formar una mezcla de productos **220** que contiene un copolímero **222** formado a partir de monómeros **212**, **214** y opcionalmente **216**. En el monómero de alfa-olefina **212** y en copolímero **222**, x' puede ser un número entero de 0 a 20. En el monómero α -éster- ω -eno **214** y en el copolímero **222**, y' puede ser un número entero de 1 a 19. En el monómero α -(ácido carboxílico)- ω -eno opcional **216** y en el copolímero **222**, z' puede ser un número entero de 1 a 19. En el copolímero **222**, $x + y + z = 1$, donde x puede ser de 0,01 a 0,99, y puede ser de 0,01 a 0,99 y z puede ser de 0 a 0,98. Por ejemplo, x puede ser de 0,5 a 0,9, y puede ser de 0,1 a 0,5 y z puede ser de 0 a 0,4. Preferiblemente, x es de 0,65 a 0,9, y es de 0,1 a 0,35 y z es de 0 a 0,25. Preferiblemente, la razón de x a y es al menos 2:1, y preferiblemente la razón de x a $(y+z)$ es al menos 2:1. En el copolímero **222**, n puede ser de 2 a 100, de 3 a 50 o de 4 a 25.

20 En un ejemplo, el monómero de alfa-olefina **212** es 1-octeno ($x' = 5$), 1-deceno ($x' = 7$), 1-dodeceno ($x' = 9$) o similares, o combinaciones de los mismos; y el monómero de α -éster- ω -eno **214** es 9-DAME ($y' = 6$). En otro ejemplo, el monómero de alfa-olefina **212** es 1-octeno ($x' = 5$), 1-deceno ($x' = 7$), 1-dodeceno ($x' = 9$) o similares, o combinaciones de los mismos; el monómero α -éster- ω -eno **214** es 9-DAME ($y' = 6$) o similar, y el monómero de α -(ácido carboxílico)- ω -eno **216** es ácido 9-decenoico ($z' = 6$) o similar. El copolímero **222** formado a partir de estos tres monómeros (**212**, **214** y **216**) también se puede formar polimerizando solo monómeros **212** y **214**, y luego hidrolizar parcialmente los grupos éster metílico de las unidades constituyentes formadas a partir del monómero de α -éster- ω -eno **214**.

30 Haciendo referencia nuevamente a la Figura 1, el copolímero **122** opcionalmente se puede combinar **103** con al menos otro material **130**. En un ejemplo, el copolímero **122** se utiliza como aceite base que luego se combina con uno o más aditivos lubricantes. Los ejemplos de aditivos para composiciones lubricantes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, detergentes, agentes antidesgaste, antioxidantes, desactivadores de metales, aditivos de presión extrema (EP), dispersantes, mejoradores del índice de viscosidad, depesores del punto de fluidez, protectores contra la corrosión, modificadores del coeficiente de fricción, colorantes, agentes antiespumantes y demulsificantes. En otro ejemplo, el copolímero **122** se utiliza como aditivo lubricante que se combina con un aceite base, opcionalmente con uno o más aditivos lubricantes diferentes. Por ejemplo, una composición lubricante puede incluir de 50 a 100% de un aceite base y de 0 a 50% de uno o más aditivos lubricantes. Las cantidades relativas del aceite base y aditivos opcionales pueden variar según el uso de la composición lubricante. Las composiciones lubricantes se pueden usar en aplicaciones que incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, aceites de motor, fluidos de transmisión, aceites para engranajes, aceites lubricantes industriales, aceites para trabajado de metales, fluidos hidráulicos, fluidos de perforación, grasas, aceites para compresores, fluidos de corte y fluidos de fresado.

35 El método **100** puede producir una composición lubricante a partir de materias primas renovables y puede proporcionar ventajosamente una producción más sencilla y/o más rentable, una variabilidad reducida, un abastecimiento mejorado y una mayor biorrenovabilidad que los métodos convencionales para producir una composición lubricante a partir de materias primas petroquímicas. Además, las composiciones lubricantes formadas mediante el método **100** puede tener combinaciones útiles de propiedades, que incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, baja viscosidad, alta viscosidad, viscosidad que puede variar de baja a alta, estabilidad oxidativa, estabilidad térmica y estabilidad hidrolítica.

40 Una composición lubricante de baja viscosidad puede incluir un copolímero que tiene unidades constituyentes formadas a partir de monómeros que incluyen una primera alfa-olefina y una molécula de α -éster- ω -eno, y puede tener una viscosidad cinemática a 100°C de como máximo 20 cSt. La primera alfa-olefina tiene preferiblemente de 8 a 10 átomos de carbono, y preferiblemente incluye 1-deceno. La molécula de α -éster- ω -eno incluye preferiblemente al menos uno de éster metílico del ácido 9-decenoico, éster etílico del ácido 9-decenoico, éster propílico del ácido 9-decenoico, éster metílico del ácido 10-undecenoico, éster etílico del ácido 10-undecenoico, éster propílico del ácido 10-undecenoico, éster metílico del ácido 11-dodecenoico, éster etílico del ácido 11-dodecenoico y

éster propílico del ácido 11-dodecenoico, y preferiblemente incluye 9-DAME.

5 El copolímero de la composición lubricante de baja viscosidad puede tener además unidades constituyentes formadas a partir de una segunda alfa-olefina. Preferiblemente, si el copolímero incluye unidades constituyentes formadas a partir de una segunda alfa-olefina, la segunda alfa-olefina tiene de 8 a 16 átomos de carbono. El copolímero de la composición lubricante de baja viscosidad puede tener opcionalmente unidades constitutivas formadas a partir de al menos otro monómero insaturado.

Preferiblemente, la composición lubricante de baja viscosidad tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 5 a 20 cSt, de 10 a 20 cSt, de 15 a 20 cSt, de 5 a 15 cSt o de 10 a 15 cSt. La composición de baja viscosidad puede incluir además como máximo un 50% en peso de un aditivo lubricante.

10 El método **100** puede proporcionar una composición lubricante de baja viscosidad que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de como máximo 20 cSt. Por ejemplo, el primer monómero **112** puede ser una primera alfa-olefina que tiene de 8 a 10 átomos de carbono tal como 1-deceno, y el segundo monómero **114** puede ser una molécula de α -éster- $\text{alq-}\omega$ -eno tal como 9-DAME. La mezcla de reacción **110** además puede incluir peróxido de di-*t*-amilo como iniciador de polimerización. La mezcla de reacción **110** además puede incluir un agente de transferencia de cadena tal como un compuesto de tiol o un compuesto de haluro.

15 Una composición lubricante de alta viscosidad puede incluir un copolímero que tiene unidades constituyentes formadas a partir de monómeros que incluyen una primera alfa-olefina y una molécula de α -éster- $\text{alq-}\omega$ -eno, y puede tener una viscosidad cinemática a 100°C de al menos 40 cSt. La primera alfa-olefina tiene preferiblemente de 12 a 16 átomos de carbono, y preferiblemente incluye 1-dodeceno. La molécula de α -éster- $\text{alq-}\omega$ -eno incluye preferiblemente al menos uno de éster metílico del ácido 9-decenoico, éster etílico del ácido 9-decenoico, éster propílico del ácido 9-decenoico, éster metílico del ácido 10-undecenoico, éster etílico del ácido 10-undecenoico, éster propílico del ácido 10-undecenoico, éster metílico del ácido 11-dodecenoico, éster etílico del ácido 11-dodecenoico y éster propílico del ácido 11-dodecenoico, y preferiblemente incluye 9-DAME.

20 El copolímero de la composición lubricante de alta viscosidad puede tener además unidades constituyentes formadas a partir de una segunda alfa-olefina. Preferiblemente, si el copolímero incluye unidades constituyentes formadas a partir de una segunda alfa-olefina, la segunda alfa-olefina tiene de 8 a 16 átomos de carbono. El copolímero de la composición lubricante de alta viscosidad puede tener opcionalmente unidades constitutivas formadas a partir de al menos otro monómero insaturado.

25 Preferiblemente, la composición lubricante de alta viscosidad tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 40 a 100 cSt, de 40 a 80 cSt, de 40 a 60 cSt, de 50 a 100 cSt o de 50 a 80 cSt. La composición de alta viscosidad puede incluir además como máximo un 50% en peso de un aditivo lubricante.

30 El método **100** puede proporcionar una composición lubricante de alta viscosidad que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de al menos 40 cSt. Por ejemplo, el primer monómero **112** puede ser una primera alfa-olefina que tiene de 12 a 16 átomos de carbono tal como 1-deceno, y el segundo monómero **114** puede ser una molécula de α -éster- $\text{alq-}\omega$ -eno tal como 9-DAME. La mezcla de reacción **110** además puede incluir peróxido de di-*t*-butilo como iniciador de polimerización. El método **100** puede incluir además someter el copolímero a una primera extracción a una temperatura de al menos 200°C, a un vacío de 0,5 a 1 torr, y luego someter el copolímero a una segunda extracción a una temperatura de al menos 200°C, a un vacío de 0,1 a 1 torr. El método **100** puede incluir además formar una segunda mezcla de reacción que incluye el copolímero y peróxido de di-*t*-butilo, y formar una segunda mezcla de productos que contiene un segundo copolímero. Este segundo copolímero tiene preferiblemente unidades constituyentes formadas a partir del primer y segundo monómeros, y tiene un peso molecular promedio ponderal que es al menos el doble que el del copolímero original.

35 Una composición lubricante de viscosidad variable puede incluir un copolímero que tiene unidades constituyentes formadas a partir de monómeros que incluyen una alfa-olefina, una molécula de α -éster- $\text{alq-}\omega$ -eno y una molécula de α -(ácido carboxílico)- $\text{alq-}\omega$ -eno, y puede tener una viscosidad cinemática a 100°C que varía de 15 a 35 cSt a medida que varía la razón entre la molécula de α -éster- $\text{alq-}\omega$ -eno y la molécula de α -(ácido carboxílico)- $\text{alq-}\omega$ -eno en los monómeros. de 99,9:0,1 a 0,1:99,9. Por ejemplo, el monómero de alfa-olefina puede tener de 8 a 16 átomos de carbono, y preferiblemente incluye al menos uno de 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno. La molécula de α -éster- $\text{alq-}\omega$ -eno incluye preferiblemente al menos uno de éster metílico del ácido 9-decenoico, éster etílico del ácido 9-decenoico, éster propílico del ácido 9-decenoico, éster metílico del ácido 10-undecenoico, éster etílico del ácido 10-undecenoico, éster propílico del ácido 10-undecenoico, éster metílico del ácido 11-dodecenoico, éster etílico del ácido 11-dodecenoico y éster propílico del ácido 11-dodecenoico, y preferiblemente incluye 9-DAME. La molécula de α -(ácido carboxílico)- $\text{alq-}\omega$ -eno incluye preferiblemente al menos uno de ácido 9-decenoico, ácido 10-undecenoico y ácido 11-dodecenoico.

40 El copolímero de la composición lubricante de viscosidad variable puede tener opcionalmente unidades constitutivas formadas a partir de al menos otro monómero insaturado. La composición puede incluir además como máximo un 50% en peso de un aditivo lubricante.

45 El método **100** puede proporcionar una composición lubricante de viscosidad variable que tiene una viscosidad cinemática a 100°C que varía de 15 a 35 cSt dado que razón de la molécula de α -éster- $\text{alq-}\omega$ -eno a la molécula de α -

(ácido carboxílico)-alq- ω en los monómeros varía de 99,9:0,1 a 0,1:99,9. Por ejemplo, el primer monómero **112** puede ser una alfa-olefina que tiene de 8 a 16 átomos de carbono, el segundo monómero **114** puede ser una molécula de α -ester-alq- ω -eno tal como 9-DAME, y al menos otro monómero **116** puede ser una molécula de α -(ácido carboxílico)-alq- ω -eno tal como ácido 9-decenoico.

5 Ejemplos

Materiales y métodos

El porcentaje de incorporación de comonómeros se estimó mediante espectrometría de resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$). El monómero residual se cuantificó mediante cromatografía de gases (GC), utilizando una columna capilar DB-5HT (J&W Scientific) y un detector de ionización de llama. Las mediciones de GC también proporcionaron un análisis cualitativo del dímero, trímero y tetrámero residual. El monómero residual, así como los subproductos de la reacción, se separaron y cuantificaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), utilizando una columna Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 y un detector de índice de refracción o un detector UV-visible.

Los pesos moleculares de los polímeros se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando tetrahidrofurano (THF) como fase móvil. Las columnas utilizadas en el análisis de GPC fueron una precolumna (precolumna VARIAN PLgel de 5 μm), una primera columna de separación (200-400 000 daltons; VARIAN PLgel 5 μm MIXED-D) y una segunda columna de separación (<30.000 daltons; VARIAN PLgel 3 μm MIXTO-E).

La viscosidad cinemática se midió a 40°C y/o a 100°C utilizando baños de aceite con temperatura controlada. A medida que la viscosidad dinámica de Brookfield aumentó con la viscosidad cinemática para algunos de los copolímeros, las viscosidades cinéticas para algunas muestras se calcularon a partir de las mediciones de la viscosidad dinámica de Brookfield. La viscosidad cinemática (KV) se expresa en unidades de centistokes (cSt).

Ejemplo 1: Copolimerizaciones de 1-deceno y 9-DAME. (no reivindicado)

Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-deceno) y un monómero de α -ester-alq- ω -eno (9-DAME). En una reacción de polimerización inicial, se formó una mezcla de reacción que contenía una razón molar de 10:1 de 1-deceno a 9-DAME. A esta mezcla se le añadió peróxido de di-*t*-butilo o peróxido de di-*t*-amilo como iniciador de la polimerización. El peróxido se añadió a la mezcla de reacción en diez porciones iguales. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente hasta que se completó la primera adición de peróxido, después de lo cual la mezcla de reacción se calentó a 150°C. En algunos casos, los monómeros se burbujearon antes de la reacción, la mezcla de reacción se calentó antes de añadir el iniciador y/o se estableció una atmósfera estática de gas inerte usando una entrada en la parte superior del condensador en lugar de una entrada y salida, lo que permitiría el flujo del gas inerte a través de la reacción. Se generaron productos de descomposición del peróxido a lo largo de la reacción, produciendo alcanos, cetonas y alcoholes volátiles. Como estos productos de descomposición podían enfriar la temperatura de reacción si se dejaban en la mezcla de reacción, se usó una trampa Dean-Stark para eliminar y recoger los productos moderadamente volátiles. La trampa se separó del recipiente de reacción mediante una columna Vigreux, para inhibir el arrastre de monómero y/o peróxido a la trampa, lo que reduciría el rendimiento.

En un ejemplo, se combinaron 250 gramos (g) de 1-deceno (Aldrich; 1,78 mol), 33 g de 9-DAME (0,178 mol) y 16,25 mililitros (ml) de peróxido de di-*t*-butilo (densidad de 0,8 gramos por mililitro (g/ml); 13 g; 0,089 mol) para formar una mezcla de reacción en un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 1 litro equipado con un agitador magnético, una entrada de gas, una salida de gas, un termómetro, una trampa Dean-Stark y un condensador. Se estableció un flujo bajo de nitrógeno gaseoso en el matraz y la mezcla de reacción se calentó a 150°C. Una vez que la mezcla estuvo a 150°C, se añadieron otros 16,25 ml de peróxido de di-*t*-butilo a la mezcla de reacción (13 g; 0,089 mol). La cantidad molar total de peróxido de di-*t*-butilo en la reacción fue igual a la cantidad molar de 9-DAME, que correspondió a 8,3 por ciento molar (%) de la reacción total (moles de peróxido/(moles de peróxido + moles de monómeros) = 0,0833). La mezcla de reacción se agitó a 150°C durante 5-10 horas y el líquido de la trampa Dean-Stark se eliminó periódicamente. El producto transparente resultante se dejó enfriar hasta temperatura ambiente bajo un flujo de nitrógeno, y se transfirió a un aparato de destilación de recorrido corto y luego se destiló al vacío para eliminar el monómero sin reaccionar (1-deceno y/o 9-DAME). El rendimiento del producto que quedó en el recipiente del aparato de destilación fue aproximadamente del 66%.

En otro ejemplo, se combinaron 112,86 g de 1-deceno (Aldrich; 0,80 mol) y 14,83 g de 9-DAME (0,08 mol) para formar una mezcla de monómeros en un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 250 ml equipado con un agitador magnético, una entrada de gas, una salida de gas, una camisa calefactora controlada por termopar, una trampa Dean-Stark y un condensador. La mezcla de monómeros se burbujó con nitrógeno durante al menos 1 hora y luego se calentó a 150°C bajo un flujo bajo de gas nitrógeno. Una vez que la mezcla estuvo a 150°C, 1/10^o del iniciador de peróxido de di-*t*-amilo se añadió mediante una jeringa para formar una mezcla de reacción. Como la cantidad total del iniciador de peróxido de di-*t*-amilo usado en la reacción fue 24,54 g (30 ml; densidad de 0,82 g/ml; 0,14 mol), cada adición de 1/10^o del iniciador fue de 3,0 ml. Se añadieron alícuotas de 3,0 ml de peróxido de di-*t*-amilo a la mezcla de reacción cada 30 minutos, dando como resultado un tiempo total de adición para el iniciador de 4,5 horas. La mezcla de reacción normalmente comenzó a refluir después de 3 o 4 adiciones del iniciador, y normalmente el líquido comenzó a acumularse en la trampa después de 6 adiciones del iniciador. Una vez que se añadió todo el iniciador, la mezcla de

reacción se agitó a 150°C durante 4 horas y luego la mezcla de producto se dejó enfriar a temperatura ambiente. El matraz se equipó con un aparato de destilación de recorrido corto para extracción y la mezcla de productos se calentó lentamente a 200°C al vacío, usando calentamiento controlado por termopar. La extracción a 200-205°C a una presión inferior a 2 torr eliminó el monómero residual, hasta un nivel de menos del 0,25% en el producto, lo que dio como resultado un producto que quedó en el matraz que era de incoloro a amarillo pálido y ligeramente turbio. Este producto se filtró en caliente (~70-100°C) usando un filtro de papel de grosor medio o un filtro poroso grueso. El rendimiento de producto amarillo pálido fue al menos del 85%. Este ejemplo se aumentó de escala llevando a cabo la reacción en un matraz de 5 l, usando 1.504,85 g de 1-deceno (10,73 mol), 197,70 g de 9-DAME (1,07 mol) y 400 ml de peróxido de di-*t*-amilo (1,88 moles). Este ejemplo se aumentó de escala aún más llevando a cabo la reacción en un matraz de 12 l, usando 3.762,12 g de 1-deceno (26,82 mol), 494,25 g de 9-DAME (2,68 mol) y 1 l de peróxido de di-*t*-amilo (4,69 moles).

Ejemplo 2: Copolimerización de 1-deceno y 9-DAME – efectos del tipo de peróxido, temperatura y adición de iniciador.

Se realizó un experimento diseñado (DOE) para estudiar el efecto de las variables de tipo de peróxido, modo de adición del peróxido y temperatura en la copolimerización de una razón molar de 10:1 de 1-deceno y 9-DAME. Se utilizaron cinco peróxidos diferentes: peróxido de di-*t*-butilo, peróxido de di-*t*-amilo, peróxido de dicumilo, peróxido de dibenzoilo y peróxido de dilauroilo. La cantidad de iniciador en cada copolimerización fue 8,3% en moles de peróxido, calculado como moles de peróxido/(moles de peróxido + moles de monómeros). Las tres temperaturas de reacción correspondieron a las vidas medias de 30, 60 y 120 minutos de cada peróxido. Los tres modos diferentes de adición se definieron como: a) Modo 1-10% del peróxido añadido a intervalos de 30 minutos, con un tiempo total de adición de 4,5 horas; b) Modo 2-10% del peróxido añadido a intervalos de 60 minutos, con un tiempo total de adición de 9 horas; c) Modo 3: se añadió inicialmente el 30% del peróxido, seguido del 10% a intervalos de 30 minutos, con un tiempo total de adición de 3,5 horas. Todas las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de 250 ml.

La Tabla 1 enumera las variables de reacción, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C y el color de los productos. Se utilizó el software JMP para analizar los datos. Todos los copolímeros tenían una KV a 100°C por debajo de 21 cSt.

Tabla 1: Variables de reacción y resultados para copolimerizaciones de 1-deceno y 9-DAME

Iniciador	Variables				Resultados		
	Modo de adición de iniciador	Vida media del iniciador (min)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	Color
peróxido de di- <i>t</i> -amilo	Modo 1	30	149,5	8,5	59,4	15,56	pálido
	Modo 1	120	137,0	20,5	63,9	13,32	pálido
	Modo 2	60	143,1	17,0	68,4	12,71	pálido
	Modo 3	30	149,5	7,5	61,4	13,01	pálido
peróxido de di- <i>t</i> -butilo	Modo 1	60	149,1	12,5	52,7	17,35	pálido
	Modo 1	120	143,0	20,5	56,8	15,53	pálido
	Modo 2	60	149,1	17,0	47,9	20,49	pálido
	Modo 3	30	155,4	7,5	46,6	20,81	pálido
peróxido de benzoilo	Modo 3	60	91,7	11,5	42,8	10,89	amarillo oscuro
peróxido de dibenzoilo	Modo 1	30	97,8	8,5	41,4	13,08	amarillo oscuro
	Modo 2	120	85,9	25,0	41,5	12,61	amarillo oscuro
peróxido de dicumilo	Modo 1	60	137,0	12,5	46,7	15,55	amarillo claro
	Modo 2	30	143,3	13,0	54,0	16,22	amarillo claro
	Modo 3	120	130,8	19,5	52,6	13,26	amarillo claro
peróxido de dilauroilo	Modo 1	60	81,1	12,5	27,2	9,24	pálido
	Modo 2	30	86,8	13,0	28,1	9,45	pálido
	Modo 3	120	75,7	19,5	29,2	7,61	pálido

El iniciador peróxido de di-*t*-amilo proporcionó el mayor rendimiento de copolímero (55-70%), al tiempo que proporcionó viscosidades cinemáticas entre 12 y 16 cSt. El iniciador peróxido de di-*t*-butilo proporcionó rendimientos de copolímero de 45-57% y viscosidades cinemáticas de entre 15 y 30 cSt. El iniciador peróxido de dicumilo proporcionó rendimientos de copolímero de 45-55% y viscosidades cinemáticas de entre 10 y 20 cSt. El iniciador peróxido de dibenzoilo proporcionó rendimientos de copolímero de 40-45% y viscosidades cinemáticas de entre 7 y 15 cSt. El iniciador peróxido de dilauroilo proporcionó rendimientos de copolímero de 25-30% y viscosidades cinemáticas de entre 5 y 10 cSt.

El efecto del agua en la copolimerización de 1-deceno y 9-DAME se estudió utilizando un iniciador de hidroperóxido y utilizando iniciador de peróxido de di-*t*-butilo solo o en combinación con agua. Las reacciones de polimerización se realizaron como se ha descrito anteriormente, con mezclas de reacción que contenían una razón molar de 10:1 de 1-deceno a 9-DAME y una temperatura de reacción de 155,4°C. El iniciador fue una solución de hidroperóxido de *t*-butilo (70% en peso en agua), peróxido de di-*t*-butilo mezclado con agua o peróxido de di-*t*-butilo puro. La cantidad de iniciador en cada copolimerización fue 13,7% en moles de peróxido, calculado como moles de peróxido/(moles de peróxido + moles de monómeros), y suponiendo un contenido de peróxido de 70% en peso en la solución de hidroperóxido de *t*-butilo. La Tabla 2 enumera el tipo de iniciador, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización. La adición de agua a la mezcla de reacción pareció reducir tanto el rendimiento como la viscosidad cinemática del copolímero.

Tabla 2: Efecto del agua sobre las copolimerizaciones de 1-deceno y 9-DAME

Iniciador	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	Color
hidroperóxido de <i>t</i> -butilo, 70% en peso en agua	11,5	8,44	amarillo oscuro
peróxido de di- <i>t</i> -butilo + agua	39,5	15,19	pálido, ligeramente turbio
peróxido de di- <i>t</i> -butilo	72,2	29,31	pálido, transparente

El efecto de la combinación de iniciadores de peróxido en la copolimerización de 1-deceno y 9-DAME se estudió comparando los resultados de las copolimerizaciones realizadas con iniciador de peróxido de di-*t*-butilo, con iniciador de peróxido de di-*t*-amilo o con una combinación 1:1 de peróxido de di-*t*-butilo y peróxido de di-*t*-amilo. Las reacciones de copolimerización se realizaron como se ha descrito anteriormente, con mezclas de reacción que contenían una razón molar de 10:1 de 1-deceno a 9-DAME y una carga total de iniciador de 13,7% en moles de peróxido. Las temperaturas de reacción se seleccionaron en función de las vidas medias de 30 minutos de cada iniciador, calculándose la temperatura de reacción de la copolimerización con peróxido de di-*t*-butilo y peróxido de di-*t*-amilo 1:1 basándose en un promedio de las vidas medias de los dos iniciadores. La Tabla 3 enumera el tipo y las cantidades de cada iniciador, la temperatura de reacción, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización. El iniciador de combinación proporcionó el mayor rendimiento asociado con el peróxido de di-*t*-amilo y proporcionó la viscosidad cinemática asociada con el peróxido de di-*t*-butilo.

Tabla 3: Efecto de la combinación de iniciadores en las copolimerizaciones de 1-deceno y 9-DAME

Iniciador	Temp. de reacción (°C)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
peróxido de di- <i>t</i> -amilo	149,5	93,2	19,15
		89,6	19,40
1:1 peróxido de di- <i>t</i> -butilo + peróxido de di- <i>t</i> -amilo	152	92,4	32,56
peróxido de di- <i>t</i> -butilo	155,4	80,5	32,82

Ejemplo 3: Copolimerización de 1-deceno y 9-DAME — efectos de la carga de peróxido.

Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-deceno como monómero de alfa-olefina y 9-DAME como monómero de α -ester- ω -eno, con diferentes cantidades de cualquiera de peróxido de di-*t*-amilo o peróxido de di-*t*-butilo como iniciador. Las reacciones de copolimerización se realizaron como se describe en el Ejemplo 1, con mezclas de reacción que contenían una razón molar 10:1 de 1-deceno a 9-DAME, una temperatura de reacción de 149,5°C para copolimerizaciones usando peróxido de di-*t*-amilo y una temperatura de reacción de 155°C para copolimerizaciones usando peróxido de di-*t*-butilo. La Tabla 4 enumera la cantidad de iniciador, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización. Tanto los rendimientos de la reacción como las viscosidades cinemáticas aumentaron a medida que aumentó la carga del iniciador. Además, el

tipo de iniciador afectó a la viscosidad de los copolímeros. El peróxido de di-*t*-amilo fue más eficaz para proporcionar un copolímero de baja viscosidad que el iniciador de peróxido de di-*t*-butilo.

Tabla 4: Copolimerizaciones de 1-deceno y 9-DAME con diferentes iniciadores de peróxido

Iniciador	Iniciador (% en moles)	Temperatura de reacción (°C)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
peróxido de di- <i>t</i> -amilo	8,4	149,5	59,9	15,20
peróxido de di- <i>t</i> -butilo	8,3	155	49,9	18,54
peróxido de di- <i>t</i> -amilo	13,8	149,5	89,1	15,02
peróxido de di- <i>t</i> -butilo	13,7	155	72,2	29,31

5 Se formaron copolímeros haciendo reaccionar 1-deceno y 9-DAME con diferentes cantidades de iniciador de peróxido de di-*t*-amilo. Las reacciones de copolimerización se realizaron como se describe en el Ejemplo 1, con mezclas de reacción que contenían una razón molar de 10:1 de 1-deceno a 9-DAME, un perfil de adición "Modo 1" para el iniciador y una temperatura de reacción de 149,5°C. La cantidad de iniciador de peróxido de di-*t*-amilo se varió de 2,2% en moles a 15,5% en moles. Se midieron las viscosidades cinemáticas, los pesos moleculares y la composición elemental de los copolímeros resultantes.

10 La Tabla 5 enumera la cantidad de iniciador, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C y los pesos moleculares de los copolímeros medidos por GPC. El índice de polidispersidad (PDI) se calculó como peso molecular promedio ponderal (M_w) dividido por el peso molecular promedio en número (M_n). Además, los copolímeros se analizaron mediante análisis elemental, lo que indicó que los contenidos de oxígeno en cada uno de los copolímeros eran superiores a los valores teóricos. Los contenidos de oxígeno no parecieron correlacionarse con la carga del iniciador.

Tabla 5: Variables de reacción y resultados para copolimerizaciones de 1-deceno y 9-DAME

Iniciador (% en moles)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	M_n	M_w	PDI
2,2	10,0	10,92	606	847	1,33
4,4	27,6	13,82	661	826	1,40
6,4	49,2	11,53	612	801	1,31
8,4	59,9	15,20	656	846	1,29
10,2	71,1	15,91	759	1051	1,38
12,1	78,8	15,47	702	954	1,36
13,8	89,1	15,02	682	917	1,34
15,5	92,6	18,97	744	1187	1,60

20 La Figura 3 es un gráfico de pesos moleculares de copolímeros y de polidispersidades en función de la carga de iniciador de peróxido de di-*t*-amilo, donde los puntos de datos provienen de la Tabla 5. Aumentar la cantidad de iniciador de peróxido de di-*t*-amilo por encima de 8,4% en moles proporcionó copolímeros de mayor peso molecular.

25 La Figura 4 es un gráfico del rendimiento de la reacción y de la viscosidad del copolímero en función de la carga de iniciador de peróxido de di-*t*-amilo, donde los puntos de datos provienen de la Tabla 5. El rendimiento de la reacción aumentó a medida que aumentaba la carga de iniciador. Cada uno de los copolímeros tenía una KV a 100°C por debajo de 19 cSt. Se midió un intervalo relativamente estrecho de viscosidades, de 15,02 a 15,91 cSt, para los copolímeros producidos usando de 8,4 a 13,8% en moles de iniciador.

Ejemplo 4: Copolimerización de 9-DAME con alfa-olefinas distintas del 1-deceno.

30 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar uno, dos o tres monómeros de alfa-olefina diferentes (1-octeno, 1-deceno y/o 1-dodeceno) y un monómero α -ester- ω -eno (9-DAME), con iniciador de peróxido de di-*t*-amilo. La razón molar de alfa-olefina(s) a 9-DAME en cada copolimerización fue de 10:1, y el iniciador estaba presente en una carga de 13,7% en moles. Aunque las reacciones de copolimerización se realizaron a reflujo, las temperaturas de reacción dependieron de la identidad de los comonómeros. La Tabla 6 enumera el tipo y la cantidad de monómeros, el punto de ebullición de cada monómero, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización.

Tabla 6: Copolimerizaciones de diferentes alfa-olefinas y 9-DAME

Monómero (equivalentes)				Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
1-octeno (p.e. 122°C)	1-Deceno (p.e. 171°C)	1-Dodeceno (p.e. 213°C)	9-DAME (p.e. 120°C*)		
10	--	--	1	61,9**	12,47
--	10	--	1	93,9	19,44
--	--	10	1	95,5	22,44
5	5	--	1	82,4	22,81
--	5	5	1	94,9	20,44
5	--	5	1	93,4	20,14
3,33	3,33	3,33	1	91,9	22,31

* Punto de ebullición a 1 torr de presión.
** La temperatura de reacción se limitó a 125-130°C.

- 5 El bajo punto de ebullición del 1-octeno pareció impedir que la reacción de copolimerización 1-octeno/9-DAME 10:1 alcanzara la temperatura de reacción típica de 149,5°C. Esta temperatura de reacción más baja pareció proporcionar un rendimiento más bajo y una viscosidad cinemática más baja para el copolímero resultante. Las copolimerizaciones en las que se combinó 1-octeno con otra alfa-olefina pudieron mantener temperaturas de reacción de 149,5°C, y los rendimientos y viscosidades cinemáticas de los copolímeros resultantes fueron similares a los del copolímero 1-deceno/9-DAME 10:1. Por consiguiente, el 1-octeno puede ser un comonómero útil cuando se combina con otras alfa-olefinas que tienen puntos de ebullición más altos.
- 10 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de α -ester- ω -eno (9-DAME) y 1-deceno o 1-dodeceno como monómero de alfa-olefina. La razón molar de alfa-olefina(s) a 9-DAME se varió, con razones de 10:1, 3:1 o 1:1. El iniciador de peróxido fue peróxido de di-*t*-amilo o peróxido de di-*t*-butilo, y la carga del iniciador fue 13,7% en moles o aproximadamente 8,4% en moles. La Tabla 7 enumera los monómeros, las razones de monómeros, el tipo de iniciador, la carga del iniciador, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización. Además, en la tabla se enumeran las diferencias en el rendimiento y en la viscosidad cinemática entre reacciones de copolimerización comparables que diferían solo en la identidad de la alfa-olefina. El efecto de sustituir 1-deceno por 1-dodeceno en las copolimerizaciones dependía del peróxido usado, la cantidad de peróxido y de la razón molar de la alfa-olefina a 9-DAME.

Tabla 7: Copolimerizaciones de 9-DAME con 1-deceno o 1-dodeceno

Alfa-olefina (razón molar*)	Iniciador (% en moles)	Rendimiento (%)	Diferencia de rendimiento	KV a 100°C (cSt)	Diferencia de KV
1-deceno (10:1)	peróxido de di- <i>t</i> -amilo (13.7)	93,9	1,7%	19,44	14,3%
1-dodeceno (10:1)		95,5		22,44	
1-deceno (10:1)	peróxido de di- <i>t</i> -butilo (8.3)	60,2	18,7%	21,07	10,4%
1-dodeceno (10:1)		72,7		23,19	
1-deceno (10:1)	peróxido de di- <i>t</i> -butilo (13.7)	80,5	6,4%	32,82	6,8%
1-dodeceno (10:1)		85,8		35,14	
1-deceno (3:1)	peróxido de di- <i>t</i> -butilo (8.5)	68,9	5,5%	17,80	18,9%
1-dodeceno (3:1)		72,8		23,39	
1-deceno (3:1)	peróxido de di- <i>t</i> -butilo (13.7)	87,2	3,8%	31,48	21,2%
1-dodeceno (3:1)		90,6		38,93	
1-deceno (1:1)	peróxido de di- <i>t</i> -amilo (13.7)	95,0	0,6%	28,81	1,3%
1-dodeceno (1:1)		95,6		29,18	

* De alfa-olefina a 9-DAME.

20

Ejemplo 5: Copolimerización de 1-deceno y 9-DAME — efectos de la carga de 9-DAME.

Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-deceno) y un monómero de α -ester- ω -eno (9-DAME), donde el porcentaje molar de 9-DAME en la mezcla de monómeros varió de 0 mol% a 9,1% en

moles. El iniciador fue peróxido de di-*t*-amilo, que estaba presente en las mezclas de reacción con una carga del 8,4% en moles. Las reacciones se mantuvieron a 149,5°C durante 4 horas después de la última adición del iniciador y los productos se aislaron como se ha descrito anteriormente. La Tabla 8 enumera la cantidad de cada monómero, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización.

5 **Tabla 8:** Copolimerizaciones de 1-deceno con diferentes cantidades de 9-DAME

1-deceno (% en moles de monómeros)	9-DAME (% en moles de monómeros),	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
100	0	59,9	15,44
99	1	57,9	15,48
97	3	57,3	15,44
95	5	57,8	14,60
92,5	7,5	61,0	14,35
90,9	9,1	59,9	15,20

10 El rendimiento y la viscosidad cinemática a 100°C no se vieron afectados sustancialmente por la variación de la cantidad de 9-DAME de 0 a 9,1% en moles. Por consiguiente, a estos niveles de incorporación de monómero, la viscosidad cinemática no se vio sustancialmente afectada por las diferencias en la polaridad de los copolímeros. Además, el porcentaje de comonómero en el copolímero que se derivó de 9-DAME, según lo determinado por ¹H-RMN fue consistente con el porcentaje de 9-DAME en la mezcla de monómeros. Por consiguiente, el 1-deceno y el 9-DAME tenían una reactividad sustancialmente equivalente en estas reacciones de copolimerización.

Ejemplo 6: Copolimerización de 1-deceno, 9-DAME y 9-DA.

15 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-deceno, un monómero de α -éster- α -olefina- ω -eno (9-DAME) y/o un monómero de α -(ácido carboxílico)- α -olefina- ω -eno (ácido 9-decenoico; 9-DA), con iniciador de peróxido de di-*t*-amilo. La razón molar de alfa-olefina a 9-DAME y/o 9-DA en cada copolimerización fue de 10:1. La Tabla 9 enumera el tipo y la cantidad de monómeros, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización.

Tabla 9: Copolimerizaciones de 1-deceno con 9-DAME y/o 9-DA

Monómero (equivalentes)			Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
1-deceno	9-DAMA	9-DA		
10	1	0	88,8	15,53
10	0,5	0,5	85,7	28,1
10	0	1	89,4	33,70

20 Estos tres copolímeros pueden proporcionar información sobre los efectos potenciales de la hidrólisis en copolímeros de alfa-olefinas y monómeros de α -éster- α -olefina- ω -eno. La hidrólisis de grupos éster puede ocurrir debido a la introducción inadvertida de agua durante los procesos de copolimerización o extracción, y también puede ocurrir durante el uso de una composición lubricante que contiene el copolímero. Un efecto de la presencia de grupos de ácido carboxílico en los copolímeros fue un aumento de la viscosidad.

Ejemplo 7: Copolimerización de 1-dodeceno y 9-DAME-efectos del tipo de peróxido y de carga.

30 Las copolimerizaciones se realizaron con 1-dodeceno como monómero de alfa-olefina en lugar de 1-deceno. El monómero α -éster- α -olefina- ω -eno era 9-DAME, y los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME con diferentes cantidades de iniciador de peróxido de di-*t*-butilo. Las reacciones de polimerización se realizaron como se describe en el Ejemplo 1, con mezclas de reacción que contenían una razón molar 10:1 de 1-dodeceno a 9-DAME y una temperatura de reacción de 155°C. La cantidad de iniciador de peróxido de di-*t*-butilo se varió de 4,0% en moles a 13,7% en moles. La Tabla 10 enumera la cantidad de iniciador, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización.

Tabla 10: Copolimerizaciones de 1-dodeceno y 9-DAME

Iniciador (% en moles)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
4,0	44,2	15,61
6,0	58,2	18,25
8,3	73,2	22,51
8,3	72,1	21,75
13,7	85,8	32,17

5 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME en una razón molar de 10:1, utilizando diferentes iniciadores de peróxido. Además de peróxido de di-*t*-butilo y peróxido de di-*t*-amilo, se utilizaron como iniciadores de polimerización 2,5-bis(*t*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y peroxibenzoato de *t*-butilo. El iniciador de 2,5-bis(*t*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano podría generar dos equivalentes de radicales por molécula, requiriendo teóricamente la mitad de iniciador en una copolimerización. La Tabla 11 enumera el tipo y la cantidad de iniciador, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización.

10 La Figura 5 es un gráfico del rendimiento de la reacción y de la viscosidad del copolímero en función de la carga del iniciador, donde los puntos de datos provienen de la Tabla 11. Tanto los rendimientos de la reacción como las viscosidades cinemáticas aumentaron a medida que aumentó la carga del iniciador. Además, el tipo de iniciador afectó a la viscosidad de los copolímeros. Como se muestra en la Figura 5, los copolímeros formados usando el peróxido de di-*t*-butilo tuvieron una tasa de aumento más pronunciada en la viscosidad cinemática (KV) con el aumento de la carga del iniciador que los copolímeros formados usando peróxido de di-*t*-amilo. La viscosidad cinemática de los copolímeros formados usando el peróxido de di-*t*-amilo eran como máximo 26,85 cSt, incluso con una carga de iniciador del 16% en moles. En consecuencia, el peróxido de di-*t*-butilo fue más eficaz para proporcionar un copolímero de alta viscosidad, mientras que el peróxido de di-*t*-amilo fue más eficaz para proporcionar un copolímero de baja viscosidad.

Tabla 11: Copolimerizaciones de 1-dodeceno y 9-DAME

Iniciador	% en moles de iniciador	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
peróxido de di- <i>t</i> -butilo	2	24,5	14,53
	3	36,1	14,53
	4	44,2	15,61
	6	58,2	18,25
	8,3	73,2	22,51
	8,3	72,1	21,75
	12	86,0	30,82
	13,7	85,8	32,17
	14	91,2	39,22
2,5-bis(<i>t</i> -butilperoxi)-2,5-dimetilhexano	2*	37,7	15,68
	2*	40,0	15,35
	4*	64,2	17,73
peroxibenzoato de <i>t</i> -butilo	8	64,0	19,52
	4	49,0	13,79
	8	78,3	15,81
peróxido de di- <i>t</i> -amilo	12	93,3	19,20
	14	96,7	22,44
	16	97,9	26,85

* Equivalentes de iniciador = 2 × % en moles; es decir, 4, 4 y 8% de equivalentes, respectivamente,

20 La copolimerizaciones utilizando el 2,5-bis(*t*-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano tuvieron un rendimiento ligeramente menor que aquellas que utilizaron peróxido de di-*t*-butilo, pero ambos tipos de copolimerizaciones produjeron copolímeros que tenían viscosidades cinemáticas similares a 100°C. El iniciador de peroxibenzoato de *t*-butilo también tuvo un rendimiento menor y los copolímeros resultantes tuvieron un color amarillo claro. Además, aislar los copolímeros

formados usando peroxibenzoato de *t*-butilo fue más difícil que en otras copolimerizaciones, ya que el subproducto ácido benzoico de la reacción puede solidificarse en un condensador de destilación.

Ejemplo 8: Copolimerización de 1-dodeceno y 9-DAME — efectos de las razones de comonómero.

5 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-dodeceno) y un monómero de α -
 10 ester- ω -eno (9-DAME) en razones variables. Se formaron mezclas de reacción de copolimerización combinando
 1-dodeceno y 9-DAME en porcentajes molares de 95 a 25% en moles de 1-dodeceno y de 5 a 75% en moles de 9-
 DAME. Además, se formó una mezcla de reacción de polimerización añadiendo peróxido de di-*t*-butilo a 9-DAME sin
 ningún comonómero de alfa-olefina. La cantidad de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo en cada
 reacción fue de 8,3-8,4% en moles, y las temperaturas de reacción fueron de 150-155°C. La Tabla 12 enumera la
 cantidad de cada monómero, la cantidad de iniciador, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a
 100°C para las reacciones de polimerización y copolimerización.

Tabla 12: Copolimerizaciones de 1-dodeceno y 9-DAME, y polimerización de 9-DAME

1-dodeceno (% en moles de monómero)	9-DAME (% en moles de monómero)	peróxido de di- <i>t</i> -butilo (% en moles)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
95	5	8,4	70,0	22,30
		8,4	69,9	21,73
90,9	9,1	8,3	73,2	22,51
		8,3	72,1	21,75
85	15	8,4	69,0	20,91
		8,4	70,5	20,77
75	25	8,3	72,8	21,38
		8,4	69,7	19,99
65	35	8,4	70,7	20,34
50	50	8,4	73,0	21,49
25	75	8,4	74,1	23,17
0	100	8,4		

15 La Figura 6 es un gráfico del rendimiento de la reacción y de la viscosidad del copolímero en función del porcentaje
 de monómero 9-DAME para reacciones con 8,4% en moles de peróxido de di-*t*-butilo, donde los puntos de datos
 provienen de la Tabla 12. Los rendimientos de la reacción fueron similares entre las diferentes reacciones. La
 viscosidad cinemática parecía ser más baja para los copolímeros formados a partir de mezclas de monómeros que
 20 contenían de 25 a 50% en moles de 9-DAME, observándose una viscosidad cinemática mínima para el copolímero
 formado con 35% en moles de 9-DAME. El índice de viscosidad pareció disminuir al aumentar los niveles de 9-DAME.
 La Tabla 13 enumera la viscosidad cinemática (KV) a 100°C, la viscosidad cinemática (KV) a 40°C y el índice de
 viscosidad (VI) para las reacciones de polimerización y copolimerización correspondientes a las entradas de la Tabla
 12 para 95% de 1-dodeceno, 75% de 1-dodeceno (usando 8,4% en moles de peróxido) y 50%, 25% y 0% de 1-
 dodeceno, respectivamente.

25 **Tabla 13:** Viscosidades cinemáticas e índices de viscosidad de copolímeros formados a partir de
 1-dodeceno y 9-DAME, y de un polímero formado a partir de 9-DAME

Razón 1-dodeceno/9-DAME	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
19:1	22,30	157,70	169
3:1	20,77	146,90	165
1:1	20,34	141,46	167
1:3	21,49	159,49	160
--*	23,17	177,85	158

* Polimerización de 9-DAME sin 1-dodeceno

30 Se formaron copolímeros haciendo reaccionar 9-DAME y composiciones de olefina que contenían 1-dodeceno en
 razones molares de 1-dodeceno a 9-DAME de aproximadamente 10:1 y de 1:1. Las composiciones de olefinas incluían
 diferentes combinaciones de isómeros. La materia prima A incluía 95,4% de 1-dodeceno (*N*-isómero), 3,8% de 2-metil-
 1-undeceno (isómero de vinilideno) y 0,15% de 2-dodeceno y otras olefinas internas. La materia prima B incluía una
 cantidad menor de 1-dodeceno, que contenía 91,1% de 1-dodeceno, 7,2% de 2-metil-1-undeceno y 1,7% de 2-

5 dodeceno y otras olefinas internas. La cantidad de iniciador de peróxido de di-*t*-butilo en cada reacción de copolimerización fue de 8,4% en moles y la temperatura de reacción fue de 150°C. La Tabla 14 enumera la materia prima de olefina, la razón molar aproximada de los comonómeros, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización. Los copolímeros formados usando una materia prima de olefina que tenía un nivel más alto de isómeros distintos de alfa-olefina tuvieron rendimientos más bajos y viscosidades cinemáticas más bajas a 100°C.

Tabla 14: Copolimerizaciones de 9-DAME con 1-dodeceno de diferentes materias primas de olefinas

Materia prima	Razón ~ 1-dodeceno/9-DAME	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
A	10:1	70,5	21,90
B	10:1	64,5	18,17
A	3:1	70,5	20,77
B	3:1	67,5	18,35

Ejemplo 9: Copolimerización de 1-dodeceno y 9-DAME con agentes de transferencia de cadena.

10 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-dodeceno) y un monómero de α -ester- ω -eno (9-DAME) en una razón molar de 10:1, usando 8,3% en moles de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y añadiendo un compuesto de tiol como agente de transferencia de cadena. La Tabla 15 enumera el tipo y la cantidad de agente de transferencia de cadena (CTA), la temperatura de reacción, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C y los niveles de azufre residual para las reacciones de copolimerización. El % en moles de CTA se calculó como los moles de agente de transferencia de cadena como porcentaje del total de moles de monómero. Los copolímeros formados usando 0,3% en moles de *t*-nonil tiol se aislaron usando dos procedimientos de extracción, debido a un olor indeseable después de la extracción inicial.

Tabla 15: Copolimerizaciones de 1-dodeceno y 9-DAME con agentes de transferencia de cadena basados en tiol

Agente de transferencia de cadena	% en moles de CTA	Temperatura de reacción (°C)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	ppm de azufre
--	0	140	52,9	16,89	<10
estearil tiol	0,1	150	56,1	17,43	268
dodecil tiol	0,3	140	47,2	12,91	1180
		160	64,9	15,69	847
	0,1	150	60,3	17,31	197
<i>t</i> -nonil tiol	0,3	140	35,6	12,03	1070
	0,3	160	49,8	12,88	927

20 Tanto el rendimiento como la viscosidad cinemática disminuyeron con el uso de estos agentes de transferencia de cadena. Esta viscosidad era menor que la que se obtenía previamente reduciendo la cantidad de iniciador de peróxido o reduciendo la temperatura de reacción. Por consiguiente, los agentes de transferencia de cadena parecieron promover reacciones de transferencia de cadena en las copolimerizaciones, manteniendo al mismo tiempo niveles deseablemente altos de propagación de cadena y niveles deseablemente bajos de terminación de cadena. Los pesos moleculares del copolímero se redujeron sin disminuir la conversión global de monómero.

25 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME en una razón molar de 10:1, usando 8,3% en moles de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y añadiendo 0,3% en moles de diferentes agentes de transferencia de cadena. El iniciador se añadió en alícuotas de 1/10 cada 30 minutos y las mezclas de reacción se agitaron a 150°C durante 4 horas después de completar la adición del iniciador. La Tabla 16 enumera el tipo y la cantidad de agente de transferencia de cadena (CTA), la temperatura de reacción, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C, la volatilidad termogravimétrica (TGA) y los niveles de azufre residual para las reacciones de copolimerización.

30

Tabla 16: Copolimerizaciones de 1-dodeceno y 9-DAME con diversos agentes de transferencia de cadena

Agente de transferencia de cadena	% en moles de CTA	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	Volatilidad de TGA (%)	Azufre (ppm)
--	0	70,55	21,90	5,2	<10
dodecil tiol	0,3	60,1	15,37	7,6	1000
octil tiol	0,3	59,5	14,88	7,5	--
<i>t</i> -nonil tiol	0,3	47,5	11,28	8,1	1180
BrCCl ₃	0,3	50,7	11,31	7,4	*
bromuro de octilo	0,3	66,4	19,09	6,1	--
bromuro de <i>t</i> -amilo	0,3	50,5	12,53	7,6	--
alcohol octílico	0,3	70,5	21,70	5,2	--
alcohol <i>t</i> -amílico	0,3	69,4	21,21	4,9	--
ciclohexadieno	0,3	69,7	21,26	5,5	--
terpinoleno	0,3	68,3	20,73	5,4	--
γ -terpineno	0,3	69,4	20,78	5,5	--

* 3490 ppm Cl; 725 ppm Br.

Dentro de la serie R-X, la efectividad de la transferencia de cadena aumentó en la serie OH<Br<SH. Ni los alcoholes primarios ni terciarios mostraron actividad de transferencia de cadena en estas copolimerizaciones. El bromuro de alquilo terciario mostró mayor actividad que el bromuro de alquilo primario, y fue comparable a la actividad del tiol terciario y del BrCCl₃ en estas copolimerizaciones. Sin embargo, un efecto secundario del uso del bromuro terciario o del bromotriclorometano fue que el copolímero tenía un color amarillo dorado.

Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME en una razón molar de 10:1, usando peróxido de di-*t*-butilo o peróxido de di-*t*-amilo como iniciador de la polimerización, y añadiendo *t*-nonil tiol como agente de transferencia de cadena en cargas de 0, 0,1, 0,15 o 0,30% en moles. La Tabla 17 enumera la cantidad de agente de transferencia de cadena (CTA) de *t*-nonil tiol, el tipo y cantidad de iniciador, temperatura de reacción, rendimiento de la reacción y viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización. Además, en la tabla se comparan las diferencias en el rendimiento y en la viscosidad cinemática entre reacciones de copolimerización comparables que diferían solo en la presencia del agente de transferencia de cadena.

Tabla 17: Copolimerizaciones de 1-dodeceno y 9-DAME con y sin agente de transferencia de cadena de *t*-nonil tiol

CTA de <i>t</i> -nonil tiol (% en moles)	Iniciador (% en moles)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)	Diferencia de rendimiento	KV, 100°C (cSt)	Diferencia de KV
--	peróxido de di- <i>t</i> -butilo	150	70,5		21,9	
0,10	(8,3)	150	60,3	14%*	17,31	4,59%*
0,30		155	47,5	23%*	11,28	10,62%*
--	peróxido de di- <i>t</i> -butilo (4)	155	44,2		15,61	
0,15	(7,4)	150	26,1	18,1%	7,78	7,83%
--	peróxido de di- <i>t</i> -butilo (7,4)	150	78,3		15,81	
0,15		150	60,2	18,1%	11,78	4,03%
--	peróxido de di- <i>t</i> -amilo (8)	150	78,3		15,81	
0,3		150	52,8	25,5%	9,36	6,45%
--	peróxido de di- <i>t</i> -amilo (4)	150	49,0		13,79	
0,15		150	30,2	18,8%	9,87	3,92%

* Diferencia relativa a sin CTA de *t*-nonil tiol.

Para copolimerizaciones que utilizan 8,3% en moles de peróxido de di-*t*-butilo, la reducción del contenido de tiol no redujo la viscosidad a 10 cSt o menos. De manera similar, la reacción de control con peróxido inferior (4% en moles) pero sin CTA de tiol no proporcionó tal reducción en la viscosidad, aunque el rendimiento de la copolimerización fue menor. Sin embargo, la copolimerización usando una carga más baja de iniciador de peróxido y una carga más baja

de CTA de tiol proporcionó una viscosidad por debajo de 10 cSt. Sustituir el peróxido de di-*t*-amilo como iniciador proporcionó un mayor rendimiento y una menor viscosidad del copolímero que la copolimerización correspondiente con peróxido de di-*t*-butilo. La Figura 7 es un gráfico de la viscosidad del copolímero en función del rendimiento de la reacción, donde los puntos de datos provienen de la Tabla 17. Los agentes de transferencia de cadena resaltados en el gráfico pueden proporcionar viscosidades más bajas que las que se habían obtenido previamente para copolimerizaciones iniciadas por peróxido de di-*t*-butilo, al tiempo que proporcionaban rendimientos de reacción aceptables.

Ejemplo 10: Composiciones lubricantes de alta viscosidad que contienen productos de copolimerización de 1-dodeceno y 9-DAME — efecto de extracción.

Las viscosidades de ciertos copolímeros de los Ejemplos 4 y 8 se incrementaron mediante uno o más procedimientos de extracción adicionales. Los copolímeros analizados se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME en una razón molar de 3:1, utilizando peróxido de di-*t*-butilo como iniciador de la polimerización, a una temperatura de reacción de 155°C. Un copolímero correspondía al enumerado en la Tabla 12 del Ejemplo 8 como la entrada para 75% de 1-dodeceno usando 8,3% en moles de peróxido. El otro copolímero, correspondía al listado en la Tabla 7 del Ejemplo 4 como la 10ª entrada, se formó usando 13,7% en moles de peróxido. Ambos copolímeros se separaron a 200°C a un vacío de 1 torr después de sus reacciones de copolimerización. El copolímero formado usando la cantidad menor de 8,3% en moles de peróxido se extrajo a 250°C a un vacío de 0,25 torr, y luego se extrajo adicionalmente a 300°C a un vacío de 0,5 torr. El copolímero formado usando la mayor cantidad de 13,7% en moles de peróxido se extrajo a 250°C a un vacío de 0,25 torr. La Tabla 18 enumera la cantidad de iniciador, el rendimiento del copolímero, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C, la viscosidad cinemática (KV) a 40°C y el índice de viscosidad.

Tabla 18: Cambio en el rendimiento, el peso molecular y la viscosidad debido a la separación de copolímeros formados a partir de una razón molar de 3:1 de 1-dodeceno y 9-DAME

Iniciador (% en moles)	Extracción	Rendimiento (%)	M _n (PDI)	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
8,3	200°C; 1 torr	72,8	1939 (1,65)	21,38	152,56	165
	250°C; 0,25 torr	65,0*	--	28,29	--	--
	300°C; 0,50 torr	--	3687 (1,15)	26,52	215,57	157
13,7	200°C; 1 torr	90,6	2522 (1,89)	38,93	319,54	174
	250°C; 0,25 torr	84,1*	5946 (1,16)	48,01	436,1	170

* Calculado en base a la pérdida de peso por extracción adicional.

Someter el copolímero formado usando la cantidad más baja de 8,3% en moles de peróxido a extracción a 250°C bajo 0,25 torr aumentó la viscosidad cinemática a 100°C de 21,38 a 28,29 cSt. Esta extracción suplementaria también redujo el rendimiento general del 72,8% al 65,0%. Sin embargo, someter aún más este copolímero a extracción a 300°C bajo 0,50 torr redujo la viscosidad cinemática a 100°C a 26,52 cSt. Someter el copolímero formado usando la mayor cantidad de 13,7% en moles de peróxido a extracción a 250°C bajo 0,25 torr aumentó la viscosidad cinemática a 100°C de 38,93 a 48,01 cSt. Esta extracción suplementaria también redujo el rendimiento general del 90,6% al 84,1%.

La extracción de los copolímeros eliminó las fracciones de menor peso molecular, lo que contribuyó a una menor viscosidad cinemática en los copolímeros originales. La viscosidad cinemática a 100°C se elevó por encima de 40 cSt con la muestra con alto contenido de peróxido (13,7% en moles de peróxido). Los índices de viscosidad se redujeron algo mediante el extracción adicional, pero se mantuvieron relativamente altos.

Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME en razones molares de 9:1 o 3:1, usando 8% en moles de peróxido de di-*t*-butilo como iniciador de la polimerización. Después de extraer a 200°C a un vacío de 1 torr, los copolímeros resultantes se analizaron con respecto al peso molecular, la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C y el índice de viscosidad. El proceso de extracción y el análisis se repitieron tres veces, a temperaturas sucesivamente más altas de 250°C, 260°C y 275°C. La Tabla 19 enumera la razón de comonómero, la temperatura de extracción, el rendimiento del copolímero, el peso molecular (M_n) y polidispersidad (PDI), viscosidad cinemática (KV) a 100°C y 40°C e índice de viscosidad.

Tabla 19: Cambio en las propiedades de rendimiento, peso molecular y viscosidad debido a la extracción, de copolímeros formados usando 8% en moles de peróxido de di-*t*-butilo

Razón 1-dodeceno / 9-DAME	Temperatura de extracción (°C)	Rendimiento (%)	M _n (PDI)	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
9:1	200	68,8	1696 (1,7)	20,78	141,42	171
	250	62,6*	--	26,80	210,63	162
	260	61,2*	--	27,72	--	--
	275	59,3*	2104 (1,5)	29,10	245,70	156
3:1	200	68,6	1650 (1,7)	19,72	137,33	165
	250	62,0*	--	25,15	201,51	156
	260	59,9*	--	26,89	--	--
	275	58,4*	2047 (1,5)	27,70	234,51	153

* Calculado en base a la pérdida de peso por extracción adicional.

5 A medida que aumentaba la temperatura de extracción, el peso molecular y la viscosidad cinemática de los copolímeros generalmente aumentaban, mientras que la polidispersidad y el índice de viscosidad disminuían. El análisis de los destilados de cada proceso de separación indicó que los dímeros y los oligómeros inferiores se eliminaron del copolímero, provocando un aumento en el peso molecular promedio del copolímero y un estrechamiento de la polidispersidad.

10 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME en razones molares de 9:1, 3:1 o 1:1, usando 11,3% en moles de peróxido de di-*t*-butilo como iniciador de la polimerización. Esta carga de iniciador de peróxido se seleccionó como una carga intermedia entre las cargas de 8-8,5% en moles de peróxido y 13,7% en moles de peróxido utilizadas en las copolimerizaciones descritas anteriormente. Como las copolimerizaciones de peróxido de 8-8,5% en moles y 13,7% en moles habían proporcionado viscosidades cinemáticas a 100°C por debajo de 40 cSt y por encima de 40 cSt, respectivamente, se esperaba que una carga intermedia de peróxido proporcionara una viscosidad cinemática a 100°C más cercana a 40 cSt. Los productos de copolimerización se separaron a 200°C a un vacío de 1 torr y luego se analizaron con respecto al peso molecular, la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C, el índice de viscosidad y el punto de fluidez. El proceso de extracción y el análisis se repitieron dos veces, a temperaturas sucesivamente más altas de 250°C y 275°C. La Tabla 20 enumera la razón de comonomero, la temperatura de extracción, el rendimiento del copolímero, el peso molecular (M_n) y polidispersidad (PDI), viscosidad cinemática (KV) a 100°C y 40°C e índice de viscosidad.

Tabla 20: Cambio en el rendimiento, el peso molecular y la viscosidad debido a la separación de copolímeros formados usando 8% en moles de peróxido de di-*t*-butilo

Razón 1-dodeceno / 9-DAME	Temperatura de extracción (°C)	Rendimiento (%)	M _n (PDI)	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
9:1	200	82,2	1834 (1,79)	27,68	217,61	164
	250	76,5*	2127 (1,61)	32,42	297,71	157
	275	73,9*	2224 (1,56)	36,61	336,52	156
3:1	200	82,3	1800 (1,79)	26,57	206,35	163
	250	75,7*	2042 (1,63)	33,91	299,29	154
	275	73,5*	2134 (1,57)	36,52	338,71	155
1:1	200	83,3	1736 (1,81)	27,29	223,30	157
	250	76,6*	1948 (1,68)	34,92	319,08	152
	275	--	1943 (1,67)	33,85	--	--

* Calculado en base a la pérdida de peso por extracción adicional.

25 A medida que aumentaba la temperatura de extracción, el peso molecular y la viscosidad cinemática de los copolímeros generalmente aumentaban, mientras que la polidispersidad y el índice de viscosidad generalmente disminuían. Sin embargo, las viscosidades cinemáticas a 100°C todavía estaban por debajo de 40 cSt. Se midió el punto de fluidez para los copolímeros de las entradas 1, 2, 4 y 5 en la Tabla 20, con valores de -48°C, -42°C, -45°C y -39°C, respectivamente. Aunque el punto de fluidez aumentaba a medida que se elevaba la temperatura de extracción, todos los valores medidos fueron relativamente bajos y estuvieron dentro del intervalo de -22°C a -47°C que se observa

normalmente para las poli(alfa olefinas) de alta viscosidad disponibles comercialmente.

Ejemplo 11: Composiciones lubricantes de alta viscosidad que contienen productos de copolimerización de 1-dodeceno y 9-DAME — efecto de la carga de peróxido y la temperatura de reacción.

5 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-dodeceno) y un monómero de α -
 5 ester- ω -eno (9-DAME) en una razón molar de 9:1, usando 12% en moles, 14% en moles o 16% en moles de
 10 iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y temperaturas de reacción de 155°C, 165°C o 175°C. El iniciador
 se añadió en ocho porciones en lugar de diez, lo que redujo el tiempo de reacción en 1 hora. Los productos de
 copolimerización se separaron a 200°C a un vacío de 1 torr y luego se analizaron con respecto a la viscosidad
 10 cinemática a 40°C y 100°C y el índice de viscosidad. La Tabla 21 enumera la temperatura de reacción, la carga de
 peróxido, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C y a 40°C y el índice de viscosidad para
 las reacciones de copolimerización.

Tabla 21: Efectos de la temperatura de reacción y la carga de peróxido de di-*t*-butilo sobre el rendimiento y la viscosidad de copolímeros formados a partir de una razón molar de 9:1 de 1-dodeceno y 9-DAME

Temperatura de reacción (°C)	Iniciador (% en moles)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
155	12	83,6	29,21	238,54	161
		85,1	30,28	255,75	158
	14	89,9	38,85	349,14	162
		90,1	40,56	367,18	163
165	16	90,7	41,57	388,25	160
		92,1	40,32	367,50	161
	14	91,7	39,85	359,68	162
		59,0	31,66	271,54	158
175	12	88,2	33,01	277,00	163
		95,0	53,74	520,57	167
	16	95,7	55,85	550,81	167
		94,6	54,29	522,43	169

15 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME en una razón molar diferente de 4:1, usando
 13,4% en moles o 14,5% en moles de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y temperaturas de reacción
 de 155°C o 175°C. El iniciador se añadió en diez porciones. Los productos de copolimerización se separaron a 200°C
 a un vacío de 1 torr y luego se analizaron con respecto a la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C y el índice de
 20 viscosidad. La Tabla 22 enumera la temperatura de reacción, la carga de peróxido, el rendimiento de la reacción, la
 viscosidad cinemática (KV) a 100°C y 40°C y el índice de viscosidad para las reacciones de copolimerización.

Tabla 22: Efectos de la temperatura de reacción y la carga de peróxido de di-*t*-butilo sobre el rendimiento y la viscosidad de copolímeros formados a partir de una razón molar de 4:1 de 1-dodeceno y 9-DAME

Temperatura de reacción (°C)	Iniciador (% en moles)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
155	14,5	90,8	40,36	365,11	161
		91,9	40,20	367,11	161
175	13,4	91,3	35,64	318,16	158
		91,1	35,19	306,76	161

25 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar 1-dodeceno y 9-DAME en razones molares de 9:1 o 4:1 a una
 temperatura de reacción de 175°C, usando de 13,5% en moles a 15% en moles de iniciador de polimerización de
 peróxido de di-*t*-butilo. Los productos de copolimerización se separaron a 200°C a un vacío de 1 torr y luego se
 analizaron con respecto a la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C y el índice de viscosidad. La Tabla 23 enumera la
 razón molar de monómeros, la carga de peróxido, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C
 y a 40°C y el índice de viscosidad para las reacciones de copolimerización.

30 Las viscosidades más bajas para los copolímeros formados a la temperatura de reacción más alta de 175°C pueden

haber sido el resultado de dificultades para mantener esta temperatura durante toda la reacción. El beneficio potencial de usar menos iniciador de peróxido a esta temperatura más alta pareció ser a expensas de obtener una viscosidad cinemática alta de 40 cSt. Las copolimerizaciones usando 14% en moles de peróxido a 165°C produjeron copolímeros que tenían valores de viscosidad cinemática de 36,7 a 40,3 cSt (véase la Tabla 21, entradas 6 y 7), mientras que las copolimerizaciones a 175°C usando la misma cantidad de peróxido (14% en moles) produjeron copolímeros que tenían valores de viscosidad cinemática más bajos de 37,3 a 38,3 cSt (Tabla 23, entradas 3 y 4). Los rendimientos de estos dos tipos de copolimerización fueron similares, variando el rendimiento de las copolimerizaciones de 14% en moles de peróxido/165°C entre 90,8 y 92,1% y el rendimiento de la combinación de 14% en moles de peróxido/175°C entre 92,3 y 92,6%.

Tabla 23: Efectos de la razón molar del comonómero y la carga de peróxido de di-*t*-butilo sobre el rendimiento y la viscosidad de los copolímeros de 1-dodeceno/9-DAME formados a 175°C

Razón 1-dodeceno / 9-DAME	Iniciador (% en moles)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
9:1	13,7	91,1	38,40	337,63	164
	13,5	91,1	36,62	316,81	164
	13,9	92,3	37,94	332,76	164
4:1	14	92,3	37,35	328,70	162
	14,5	92,56	38,32	338,52	163
	14,5	92,84	40,46	363,85	163
	15	94,0	44,92	413,28	165

Ejemplo 12: Composiciones lubricantes de alta viscosidad que contienen productos de copolimerización de 1-dodeceno y 9-DAME — efecto de hidrogenación.

Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-dodeceno) y un monómero de α -ester- ω -eno (9-DAME) en razones molares de 9:1 o 4:1, usando de 14,3 a 14,5% en moles de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y una temperatura de reacción de 165°C. Los productos de copolimerización se separaron y luego se analizaron con respecto al peso molecular, la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C, el índice de viscosidad, el punto de fluidez y la temperatura de inicio de oxidación (OOT; ASTM E2009). La copolimerización 4:1 produjo 92,0% de un copolímero que tenía un peso molecular promedio en número (M_n) de 2.498, con un índice de polidispersidad (PDI) de 1,93; y la copolimerización 9:1 produjo 91,7% de un copolímero que tenía un peso molecular promedio en número (M_n) de 2.633, con un índice de polidispersidad (PDI) de 1,87. Luego se hidrogenaron los copolímeros para eliminar los dobles enlaces carbono-carbono y luego se analizaron de manera similar. La Tabla 24 enumera la razón de monómeros, carga de peróxido, viscosidad cinemática (KV) a 100°C y 40°C, índice de viscosidad, peso molecular, punto de fluidez y temperatura de inicio de oxidación (OOT) para los copolímeros.

Tabla 24: Efectos de la razón molar del comonómero y la hidrogenación sobre la viscosidad y el punto de fluidez de copolímeros de 1-dodeceno/9-DAME formados a 175°C

Razón 1-dodeceno / 9-DAME	Hidrogenado	KV (cSt)		VI	Punto de fluidez (°C)	OOT (°C)
		100°C	40°C			
4:1	No	39,96	362,46	162	-27	176,5
	Sí	41,16	375	163	-21	201,4
9:1	No	40,10	359,09	163	-30	170,6
	Sí	41,05	371	163	-18	200,3

La viscosidad y el índice de viscosidad se vieron mínimamente afectados por la hidrogenación, pero el punto de fluidez aumentó con la hidrogenación. La hidrogenación mejoró la estabilidad oxidativa de los copolímeros medida por OOT. Cuando los copolímeros no hidrogenados se mezclaron con 0,5% de un antioxidante de dialquildifenilamina, la OOT aumentó a más de 220°C para cada copolímero.

Ejemplo 13: Composiciones lubricantes de alta viscosidad que contienen productos de copolimerización de 1-dodeceno y 9-DAME — efecto de una mayor carga de peróxido y temperatura de reacción.

Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-dodeceno) y un monómero de α -ester- ω -eno (9-DAME) en una razón molar de 1:1, usando 14-20% en moles de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y temperaturas de reacción de 155°C o 165°C. Los productos de copolimerización se analizaron

con respecto a la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C y el índice de viscosidad. La Tabla 25 enumera la temperatura de reacción, la carga de peróxido, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C y a 40°C y el índice de viscosidad para las reacciones de copolimerización.

5 **Tabla 25:** Efectos de la temperatura de reacción y la carga de peróxido de di-*t*-butilo sobre la viscosidad de copolímeros formados a partir de una razón molar 1:1 de 1-dodeceno y 9-DAME

Temperatura de reacción (°C)	Iniciador (% en moles)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
155	14	92,52	38,35	351,19	159
	16	93,74	51,43	515,8	162
	16	94,07	55,52	568,3	163
	18	95,67	76,83	835,3	172
	19	96,92	96,77	1087,02	178
	20	97,47	150,36	1808,4	194
165	14	90,60	41,24	377,37	162
	16	95,81	55,59	559,8	166
	16	95,86	57,87	591,2	166
	18	97,37	87,24	954,8	177
	19	97,80	117,45	1352,82	185
	20	98,30	186,99	2207,0	207

10 La Figura 8 es un gráfico de la viscosidad del copolímero en función de la carga de peróxido de di-*t*-butilo, donde los puntos de datos provienen de la Tabla 25. Los símbolos de rombos en el gráfico corresponden a temperaturas de reacción de 155°C, y los símbolos cuadrados en el gráfico corresponden a temperaturas de reacción de 165°C. Las viscosidades cinemáticas a 100°C de los polímeros oscilaron entre 38 y 186 cSt y, en general, aumentaron al aumentar la carga del iniciador.

Ejemplo 14: Composiciones lubricantes de alta viscosidad que contienen productos de copolimerización de 1-dodeceno y 9-DAME – efecto de la copolimerización en dos etapas.

15 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-dodeceno) y un monómero de α -ester- ω -eno (9-DAME) en una razón molar de 1:1, usando 8% en moles o 14% en moles de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y una temperatura de reacción de 155°C. Porciones del producto de copolimerización de la reacción del iniciador al 8% en moles se sometieron a una segunda etapa de copolimerización. En la segunda etapa, el producto de copolimerización se combinó con iniciador de polimerización adicional de peróxido de di-*t*-butilo y se calentó a 165°C. El iniciador adicional se añadió en cuatro dosis a 165°C y luego la mezcla se mantuvo a 165°C durante 4 horas. Las cantidades de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo usado en las copolimerizaciones de la segunda etapa fueron de 11,3%, 22,4%, 33,7% o 44,9% de la cantidad usada en la copolimerización inicial, que usó 8% en moles. Así, la cantidad total de iniciador usado en la copolimerización de dos etapas en la que la segunda etapa usó el 44,9% de la cantidad de iniciador de la copolimerización inicial fue igual a la cantidad de iniciador presente en la copolimerización de una etapa que usó el 14% en moles de iniciador.

25 Los productos de copolimerización, tanto de reacciones de una etapa como de reacciones de dos etapas, se analizaron con respecto a la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C, el índice de viscosidad y el peso molecular. La Tabla 26 enumera las condiciones de reacción, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C y a 40°C, el índice de viscosidad y el peso molecular de las reacciones de copolimerización. Los rendimientos de reacción para las reacciones de dos etapas son rendimientos globales para ambas etapas, ya que el rendimiento para las segundas etapas fue aproximadamente cuantitativo.

35 La reacción de dos etapas con la mayor carga de peróxido (A + 44,9% más de iniciador) dio una viscosidad cinemática a 100°C de 75,16 cSt, que fue mayor que la obtenida usando la misma cantidad de iniciador pero en una reacción de una etapa ("C"; viscosidad cinemática a 100°C = 38,35 cSt). Sorprendentemente, se obtuvo una viscosidad aproximadamente igual a la de esta reacción de una etapa usando solo la mitad de la cantidad adicional de iniciador, lo que corresponde a la reacción de dos etapas identificada como "Un producto + 11,3% más de iniciador" (viscosidad cinemática a 100°C = 38,23 cSt).

Tabla 26: Efectos de la copolimerización en dos etapas sobre el rendimiento, la viscosidad y el peso molecular de copolímeros 1:1 de 1-dodeceno/9-DAME

Descripción	Rendimiento (%)	KV (cSt)		VI	Peso molecular (daltons)		PDI
		100°C	40°C		M _n	M _w	
1 etapa "A"; 8% en moles de iniciador	69,98	18,68	134,44	157	1579	3021	1,91
Control de 1 etapa "C"; 14% en moles de iniciador	92,52	38,35	351,19	159	2182	5383	2,47
2 etapas: Un producto + 11,3% más de iniciador	69,89	25,13	199,60	158	1806	3912	2,17
2 etapas: Un producto + 22,4% más de iniciador	69,95	38,23	342,50	161	2108	5508	3,14
2 etapas: Un producto + 33,7% más de iniciador	69,98	54,07	527,85	167	2408	7569	3,14
2 etapas: Un producto + 44,9% más de iniciador	69,93	75,16	792,29	173	2666	10332	3,88

5 Las viscosidades también fueron sorprendentemente altas en vista de los resultados del Ejemplo 13 anterior. La reacción de dos etapas identificada como "Un producto + 33,7% más de iniciador" tenía una viscosidad cinemática a 100°C de 54,07 cSt. Esta viscosidad fue similar a las reportadas en la Tabla 25 para las reacciones que usaron 16% en moles de iniciador a 165°C (viscosidades cinemáticas a 100°C = 55,59 y 57,87 cSt); sin embargo, la copolimerización en dos etapas utilizó un 16,4% menos de iniciador que las copolimerizaciones en una etapa.

10 Sorprendentemente, en los copolímeros formados mediante copolimerizaciones en dos etapas no se redujo el índice de viscosidad. Actualmente se cree que la volatilidad de los productos de dos etapas debería ser menor que la de los productos de una etapa, ya que es probable que las especies de bajo peso molecular que quedan después de la extracción de la primera etapa reaccionen en la segunda etapa.

Ejemplo 15: Composiciones lubricantes de alta viscosidad que contienen productos de copolimerización de 1-dodeceno y α -éster- ω -enos que tienen diferentes grupos éster.

15 Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-dodeceno) y un monómero de α -éster- ω -eno en una razón molar de 4:1, usando aproximadamente 14% en moles de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y una temperatura de reacción de 155°C. El grupo éster del monómero α -éster- ω -eno era metilo (9-DAME), *n*-pentilo o 4-metilbutilo (isómero de *n*-pentilo). Los productos de copolimerización se analizaron con respecto a la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C y el índice de viscosidad. La Tabla 27 enumera la carga de peróxido, el rendimiento de la reacción, la viscosidad cinemática (KV) a 100°C y 40°C y el índice de viscosidad para las reacciones de copolimerización.

Tabla 27: Efectos de la estructura del éster sobre el rendimiento y la viscosidad de copolímeros de 1-dodeceno/ α -éster- ω -eno

Grupo éster	Iniciador (% en moles)	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)	KV a 40°C (cSt)	VI
metilo	14,0	92,1	41,67	373,87	165
	14,5	94,0	44,93	413,28	165
<i>N</i> -pentilo	14,0	92,8	43,98	372,46	175
4-metilbutilo	14,0	93,1	46,55	412,51	172

25 Sorprendentemente, los dos copolímeros formados usando comonómeros de éster pentílico tenían una viscosidad cinemática (KV) más alta a 100°C y tenían índices de viscosidad más altos que el copolímero de control formado a partir de comonómero 9-DAME usando un 14% en moles de iniciador. Además, sorprendentemente, el comonómero de éster de *n*-pentilo proporcionó una viscosidad cinemática (KV) más alta a 100°C y una viscosidad cinemática (KV) más baja a 40°C que el copolímero de control. Puede ser deseable afectar al índice de viscosidad y al mismo tiempo afectar solo moderadamente a la viscosidad cinemática (KV) a 100°C en composiciones lubricantes destinadas a usarse en un intervalo de temperaturas, tales como lubricantes para automóviles.

30

Ejemplo 16: Composiciones lubricantes de baja viscosidad formadas por copolimerización en solución.

Los copolímeros se formaron haciendo reaccionar un monómero de alfa-olefina (1-dodeceno) y un monómero de α -ester- ω -eno (9-DAME) en presencia de un disolvente.

5 En una primera serie de copolimerizaciones, el disolvente fue decano. Se diluyeron mezclas de monómeros de 1-dodeceno y 9-DAME en una razón molar de 10:1 con 25-75 por ciento en volumen (% en volumen) de decano. Un matraz de fondo redondo, de 3 bocas y 500 ml equipado con un agitador magnético, una entrada/salida de N₂, un termómetro, una trampa Dean-Stark (Nota 1) y un condensador se cargaron con 1-dodeceno, 9-DAME, iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo y decano. La mezcla de monómeros se roció con gas N₂ durante 15 minutos. Después del rociado, la mezcla de reacción se calentó a 150°C. Una vez a temperatura, se añadió mediante jeringa 10 una segunda porción de 1,1 ml de iniciador. Cada 30 minutos (para un total de 10 adiciones), se añadieron otros 1,1 ml de iniciador (un total de 11 ml de iniciador). Una vez completada la adición del iniciador, la mezcla de reacción se agitó a 150°C durante 4 horas más, eliminando periódicamente el líquido recogido en la trampa. Luego se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno durante la noche. El producto claro así obtenido se transfirió a un sistema de destilación de recorrido corto y se destiló al vacío. La mezcla se calentó 15 lentamente hasta 100°C al vacío (2-10 torr), después se calentó lentamente hasta 150°C para eliminar el monómero residual. El residuo en el recipiente era el producto deseado.

En un segundo conjunto de copolimerizaciones, el disolvente fue PAO6, una poli(alfa-olefina) isoparafínica ramificada que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 6 cSt. Un matraz de fondo redondo, de 3 bocas y 250 ml equipado con un agitador magnético, una entrada/salida de N₂, un termómetro y un condensador se cargaron con 1-dodeceno, 9-DAME y PAO6. La mezcla de reacción se roció con gas nitrógeno durante 1 hora hasta toda la noche. Después del rociado, la mezcla de monómeros se calentó a 150°C. Una vez a temperatura, se añadieron con una jeringa 0,62 ml de iniciador de polimerización de peróxido de di-*t*-butilo. Cada 30 minutos después de la adición inicial de iniciador, se añadieron otros 0,62 ml durante 4,5 horas. Una vez completada la adición del iniciador, la mezcla de reacción se agitó a 150°C durante 4 horas más, eliminando periódicamente el líquido recogido en la trampa. Después de 8,5 horas, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. El producto claro así obtenido se transfirió a un sistema de destilación de recorrido corto y se destiló al vacío. La mezcla se calentó 25 lentamente hasta 200°C al vacío (2-10 torr) para eliminar el monómero residual. Mientras estaba caliente (aproximadamente 70-100°C), el producto se filtró usando un filtro de papel de grosor medio o un filtro grueso.

Los productos de copolimerización se analizaron con respecto a la viscosidad cinemática a 100°C y el rendimiento del producto. La Tabla 28 enumera los reactivos, el disolvente, el rendimiento de la reacción y la viscosidad cinemática (KV) a 100°C para las reacciones de copolimerización. 30

Tabla 28: Efectos del disolvente sobre el rendimiento y la viscosidad de copolímeros de 1-dodeceno/9-DAME

Razón 1-dodeceno / 9-DAME	Iniciador (% en moles)	Disolvente	Cantidad de disolvente	Rendimiento (%)	KV a 100°C (cSt)
10:1	9,1	--	--	79	28
			25% en volumen	68	16
10:1	9,1	decano	40% en volumen	76	12,2
			75% en volumen	77	9,1
			75% en volumen	78	8,75
5:2			30% en peso	64	9,96
4:3	8,5	PAO6	30% en peso	76	12,3
4:3			40% en peso	71	9,11

35 En las copolimerizaciones que usan decano como disolvente, las mezclas de reacción menos concentradas proporcionaron conversiones de comonómero más altas y también viscosidades más bajas que las copolimerizaciones comparables realizadas en solitario. Sorprendentemente, se obtuvo un rendimiento del 78% en la copolimerización usando 75% en volumen de decano y la viscosidad cinemática a 100°C fue inferior a 10 cSt. En las copolimerizaciones que utilizan PAO6 como disolvente, las diluciones del 30 al 36% en peso proporcionaron viscosidades cinemáticas a 100°C de aproximadamente 10 cSt, particularmente cuando la cantidad de 9-DAME es menor.

40

REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante, que comprende:
 - un copolímero que comprende unidades constituyentes formadas a partir de monómeros que comprenden 1-dodeceno, y
 - 5 una molécula de α -ester- $\text{alq-}\omega$ -eno en la que la razón mol a mol de 1-dodeceno a molécula de α -ester- $\text{alq-}\omega$ -eno es 10:1; y
 - una segunda alfa-olefina que tiene de 8 a 16 átomos de carbono;
 - en donde la razón mol a mol de 1-dodeceno a la segunda alfa-olefina es al menos 2:1; y
 - donde la composición tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 5 a 20 centistokes.
- 10 2. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la molécula de α -ester- $\text{alq-}\omega$ -eno comprende éster metílico del ácido 9-decenoico.
3. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la molécula de α -ester- $\text{alq-}\omega$ -eno se selecciona del grupo que consiste en éster metílico del ácido 9-decenoico, éster etílico del ácido 9-decenoico, éster propílico del ácido 9-decenoico, éster metílico del ácido 10-undecenoico, éster etílico del ácido 10-undecenoico, éster propílico del
 - 15 ácido 10-undecenoico, éster metílico del ácido 11-dodecenoico, éster etílico del ácido 11-dodecenoico y éster propílico del ácido 11-dodecenoico.
4. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que los monómeros comprenden además al menos un monómero insaturado seleccionado del grupo que consiste en etileno, un estireno, un compuesto de vinilo halogenado, un acrilato, una acrilamida, acrilonitrilo, *N*-vinilpirrolidona; un alfa-alqueno, un acetato de alfa-alqueno, un haluro de
 - 20 alfa-alqueno, alilciclohexano, alilciclopentano y derivados sustituidos de los mismos.
5. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la composición comprende además como máximo un 50% en peso de un aditivo lubricante.
6. La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que la composición tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 10 a 15 centistokes.
- 25 7. Un método para formar una composición lubricante, que comprende:
 - formar una mezcla de reacción que comprende
 - un primer monómero que comprende 1-dodeceno, y
 - un segundo monómero que comprende una molécula de α -ester- $\text{alq-}\omega$ -eno, en el que la razón molar de 1-dodeceno a la molécula de α -ester- $\text{alq-}\omega$ -eno es 10:1 y
 - 30 una segunda alfa-olefina que tiene de 8 a 16 átomos de carbono en la que la razón mol a mol de 1-dodeceno a la segunda alfa-olefina es al menos 2:1; y
 - un iniciador de radicales libres;
 - formar una mezcla de productos que comprende un copolímero que comprende unidades constituyentes formadas a partir de los monómeros;
 - 35 en donde la composición tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 5 a 20 centistokes.
8. El método de la reivindicación 7, en el que el iniciador de radicales libres es peróxido de di-*t*-amilo.
9. El método de la reivindicación 7, en el que la mezcla de reacción comprende además un agente de transferencia de cadena seleccionado entre un compuesto de tiol y un compuesto de haluro.

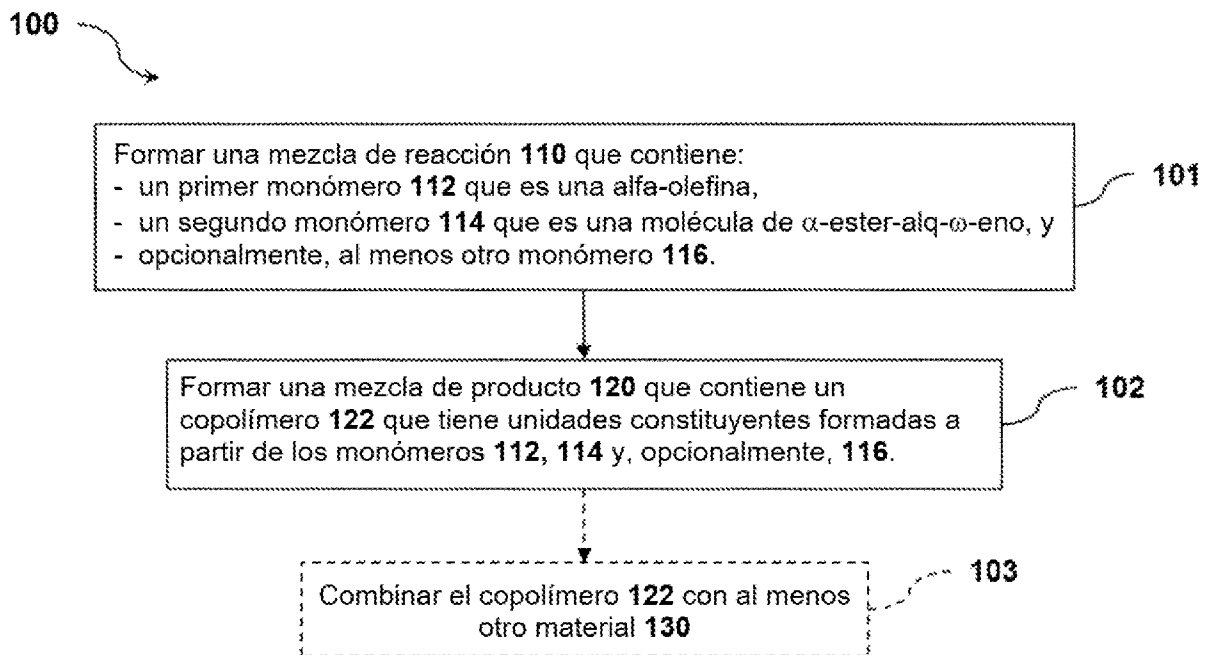


Figura 1

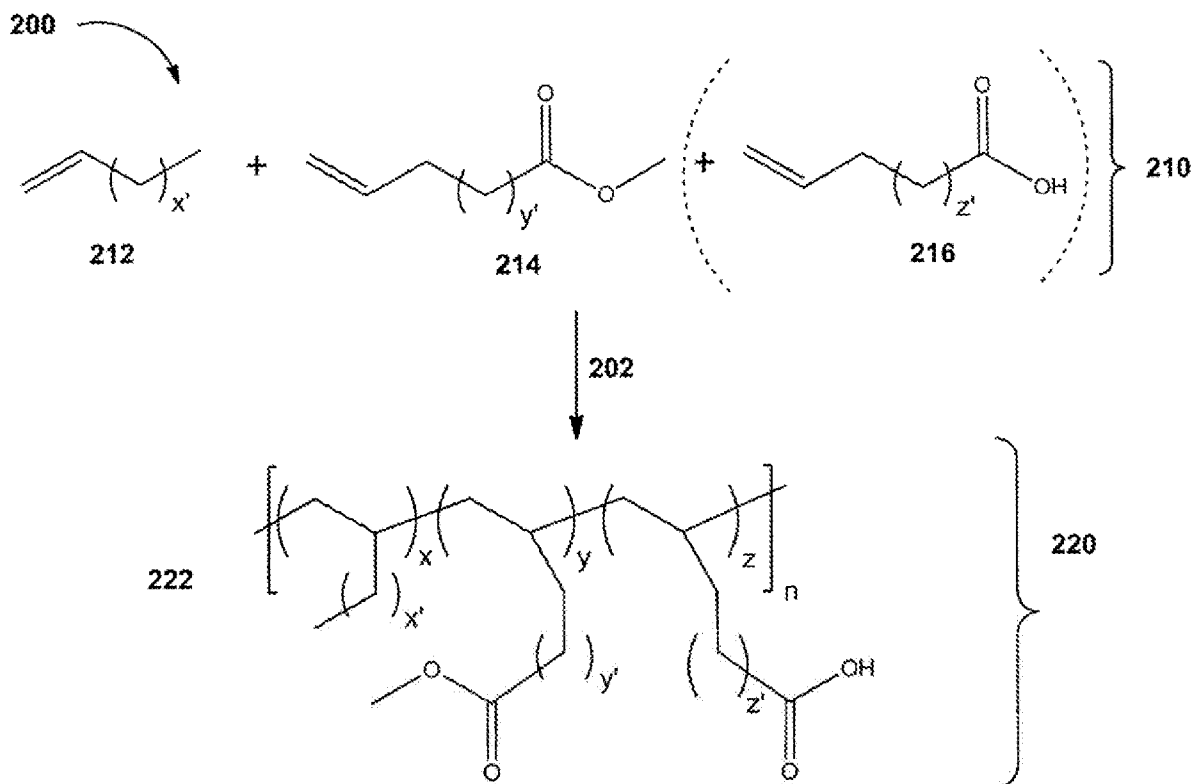


Figura 2

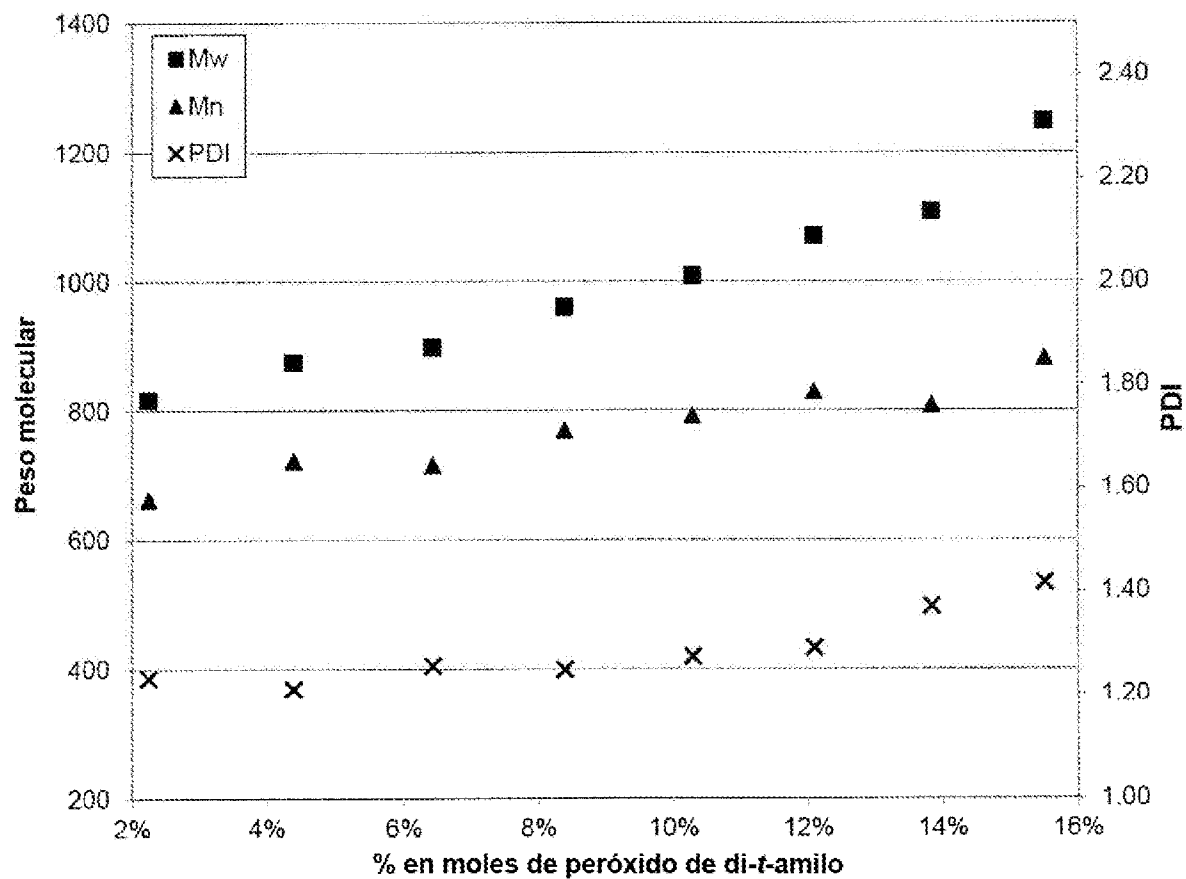


Figura 3

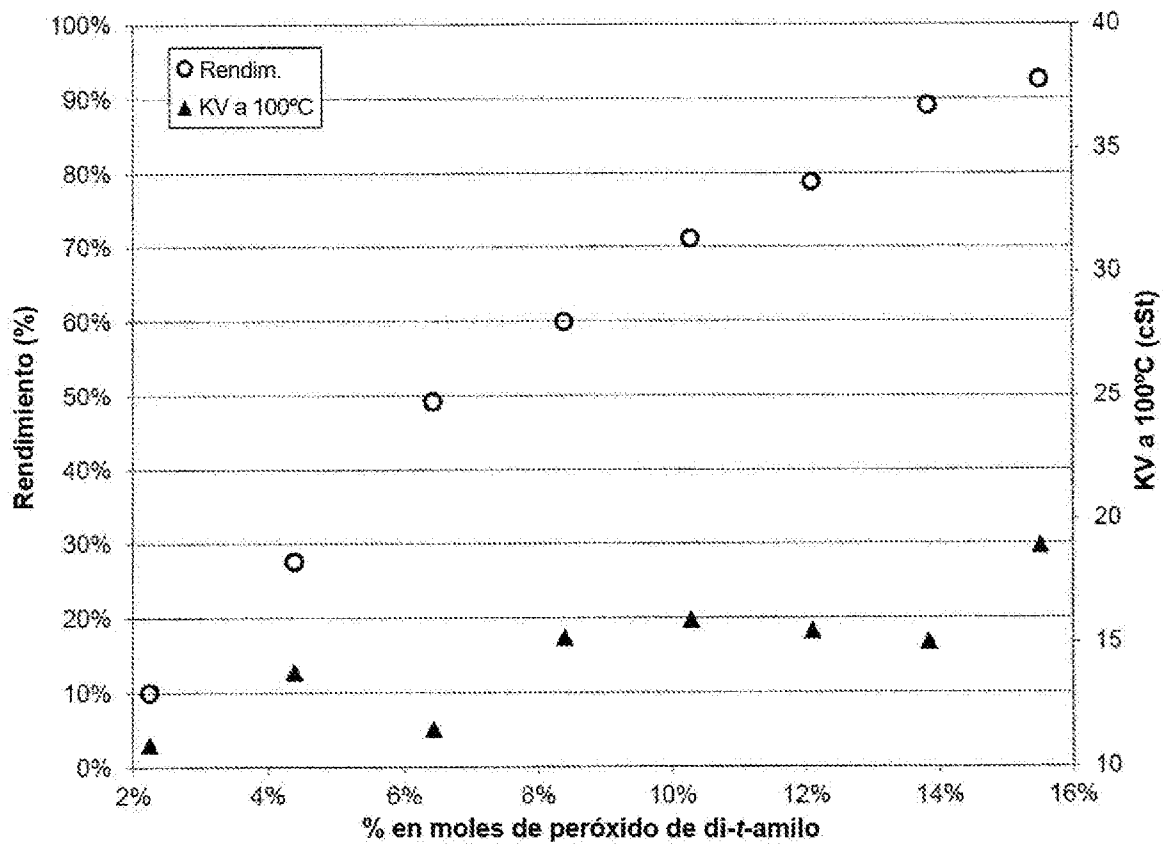


Figura 4

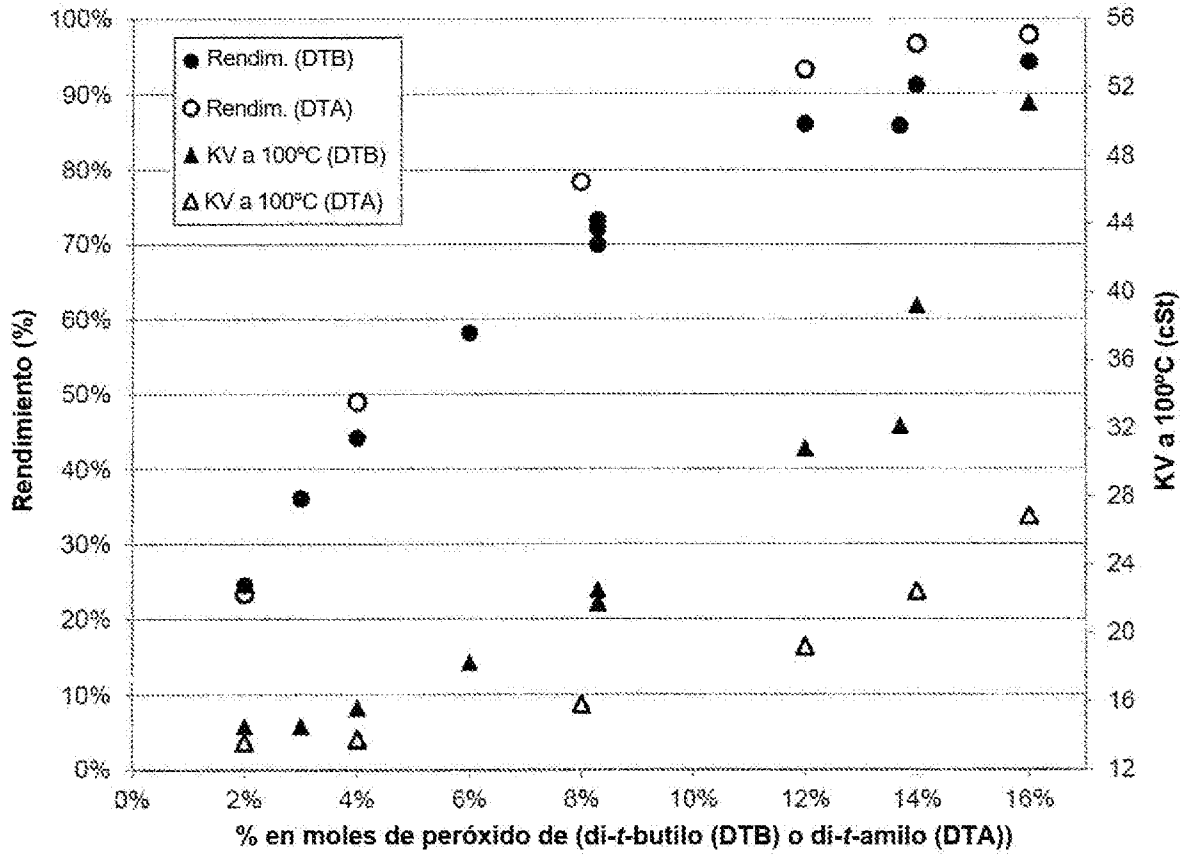


Figura 5

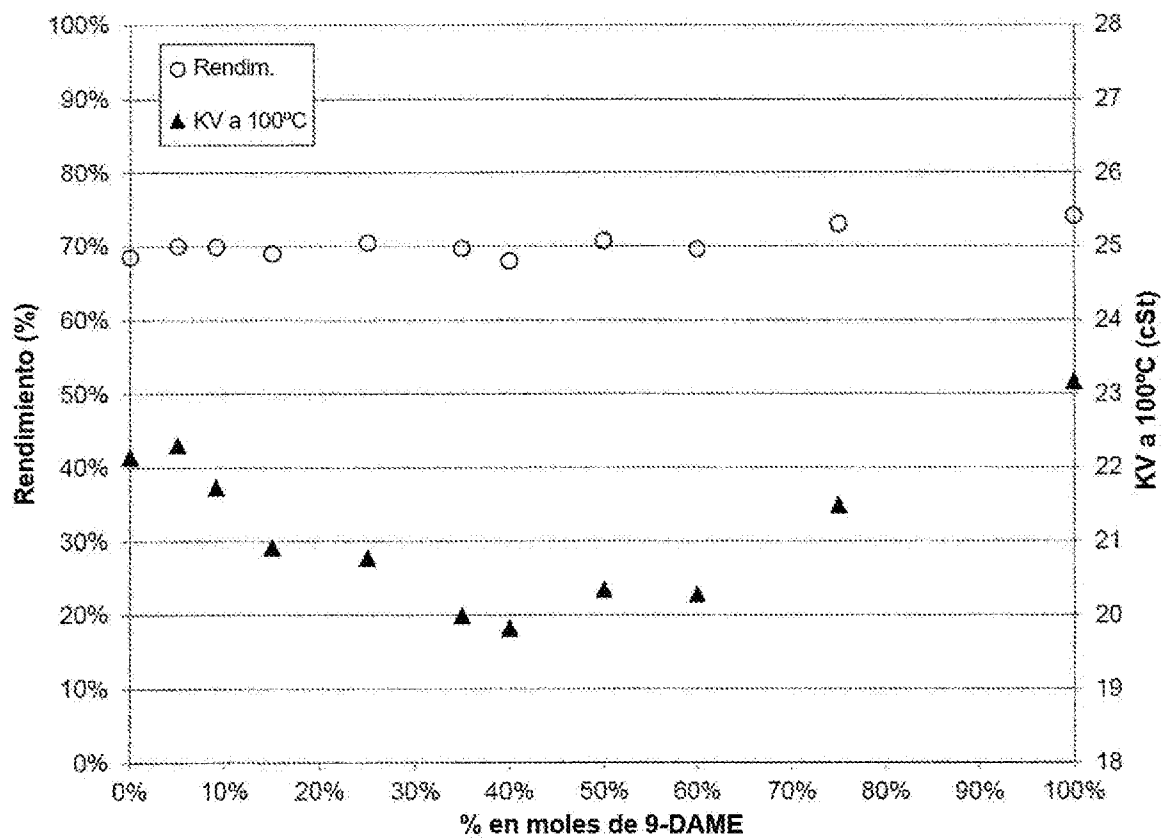


Figura 6

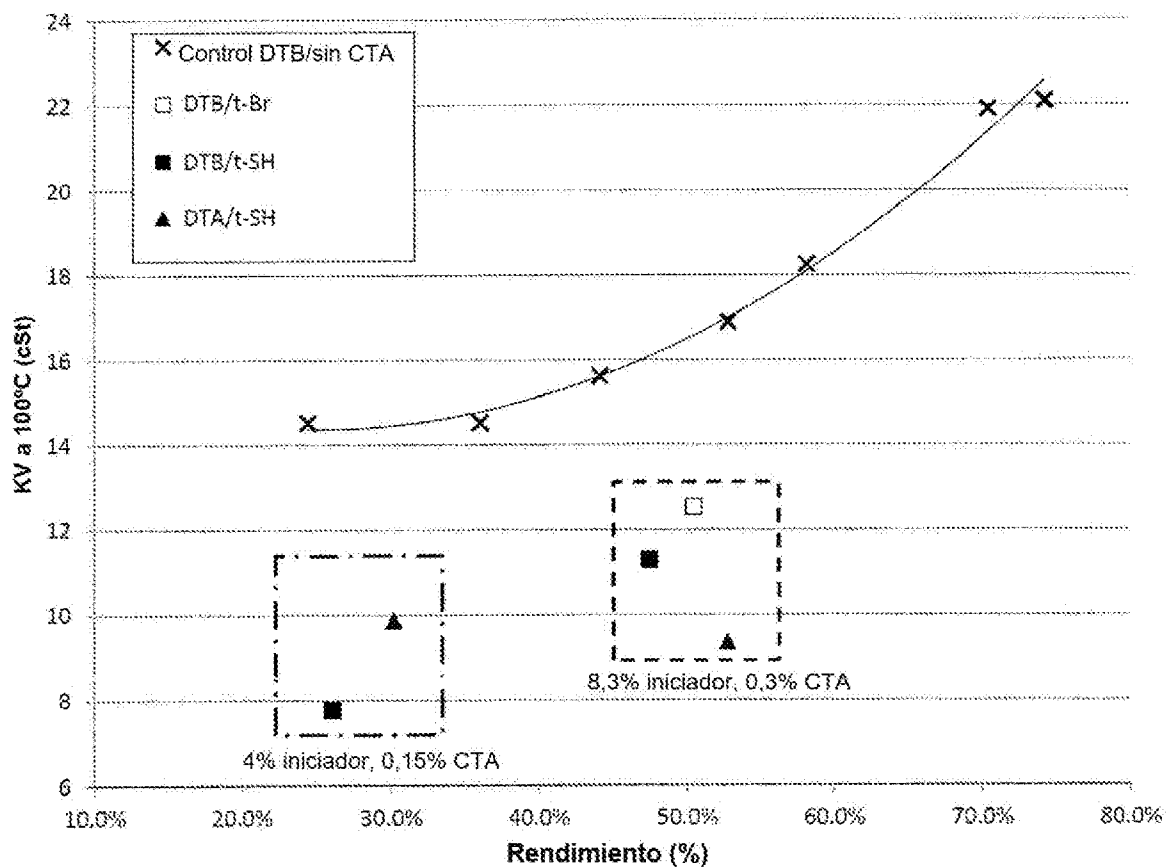


Figura 7

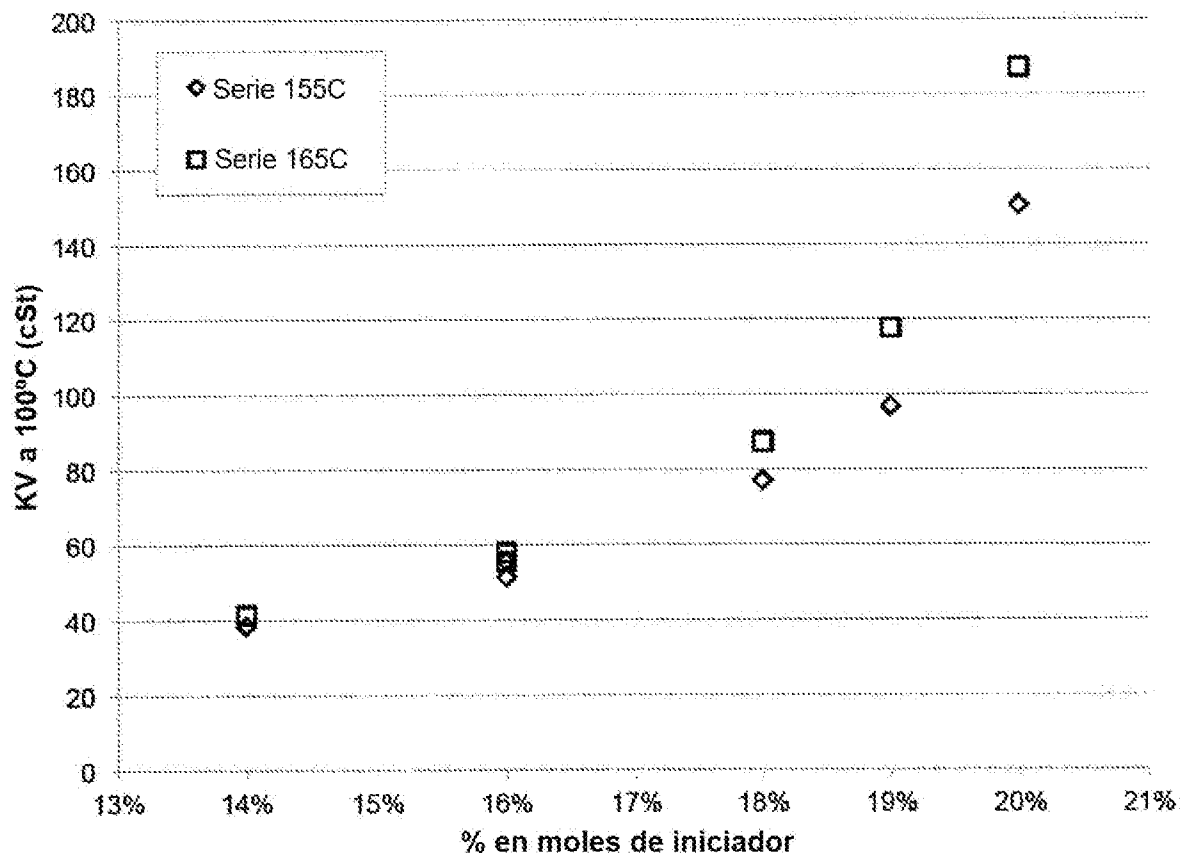


Figura 8